Postverlagsort Düsseldorf

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

J. BARTELS E. BEDERKE H. BROCKMANN P. TEN BRUGGENCATE C. W. CORRENS H. v. FICKER R. GRAMMEL O. HAHN R. HARDER M. HARTMANN W. HEISENBERG A. KÜHN M. v. LAUE H. MARTIUS R. W. POHL H. REIN E. SCHMIDT

HERAUSGEGEBEN VON

ARNOLD EUCKEN

ORGAN DER MAX PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

35. JAHRGANG HEFT 7 (193—224) 1948

INHALT:

Dr. Ludwig Lange. Von M. v. Laue 193

Erdbebengeographie und Dynamik der Erdkruste. Von B. Gutenberg und C. F. Richter 196

Einfache Grundvorgänge in der tierischen Entwicklung II. 1. Fortsetzung. Von K. Henke 203

Berichte.

Das anorganische Benzol „$B_3N_3H_6$" und seine Methylhomologen. Fortsetzung und Schluß. Von E. Wiberg 212

Kurze Originalmitteilungen.

Molekül oder Molekel? Von G. Lockemann . . 218

Die thermische Entmischung von Gasen bei hohem Druck. Von E. W. Becker und A. Schulzeff . . . 219

Wärmeübergang an nassen Oberflächen. Von F. Rössler 219

Quantitative Bestimmung des Acetaldehyds. Von W. Dirscherl und H.-U. Bergmeyer 220

Diskussionsbemerkung zur Arbeit von W. Siedel et al.: Bilifuscin und Mesobilifuscin als natürliche Abbauprodukte des Blutfarbstoffes; über Vorkommen und Bildung. Von H. v. Dobeneck 221

Zur Wirkungsweise thyreostatischer Stoffe. Von F. Jung und H. Giggelberger 221

Zur Kenntnis der endogenen Jahresrhythmik in Samen. Von E. Bünning 221

Kristallstruktur von $CoGe_2$. Von K. Schubert und H. Pfisterer . . . 222

Besprechungen.

Rosenfeld, L., „Nuclear Forces" (Ref.: H. Koppe 222

Hahn, O., Künstliche neue Elemente. (Ref.: F. Sauter) 223

Davis, T. L., Chymnia, Annual Studies in the History of Chemistry. (Ref. A. Eucken) . . . 223

Clifton, Ch. E., Raffel, S. und Barker, H. A., Annual Review of Microbiology. (Ref.: A. Rippel-Baldes) 224

Berichtigung 224

Ausgegeben im Januar 1949.

Soeben erschien: **Neue Methoden der Wetteranalyse und Wetterprognose**

von **Dr. Richard Scherhag** · Berlin

Mit 213 zum größten Teil farbigen Abbildungen · XII, 424 Seiten. DIN A 4. 1948 · Geheftet DM 78.–; Gebunden DM 82.50

In diesem Buch sind die in den letzten Jahren entwickelten und im deutschen meteorologischen Dienst erprobten neuen synoptisch-aerologischen Erkenntnisse, auf denen seit 1941 die tägliche Konstruktion der Vorhersagekarte basiert, zusammenfassend dargestellt. Damit wird diese Methode einem größeren Kreis zugänglich gemacht und als Grundlage für einen späteren Wiederaufbau des Friedenswetterdienstes gesichert. Gleichzeitig wurde das während der letzten Jahre angefallene umfangreiche deutsche aerologische Beobachtungsmaterial einer ersten Sichtung und Bearbeitung unterzogen.

Inhaltsübersicht: Erster Teil: Entwicklung und Grundlagen der Synoptik · Zweiter Teil: Die allgemeine Zirkulation der Tropo- und Stratosphäre und ihre Auswirkung auf das Wettergeschehen · Dritter Teil: Das Wetter und seine Analyse · Vierter Teil: Die Wettervorhersage · Fünfter Teil: Längerfristige Vorhersagen.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen vorerst etwa halbmonatlich und können durch jede Sortimentsbuchhandlung bezogen werden. Preis für 12 Hefte mit zusammen etwa 24 Druckbogen 24.— Mark, für das einzelne Heft 2.50 Mark zuzüglich Postgebühren.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung aller in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihrer Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden vom Springer-Verlag, Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1, angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin-Charlottenburg 2 Jebensstraße 1 — **Göttingen** Weender Straße 60

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichungen zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind, und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „K.O.M." („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platz- und Papiermangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne K.O.M. nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Autoren, namentlich solche, welchen die Gepflogenheiten bei Veröffentlichungen in den „Naturwissenschaften" noch nicht bekannt sind, werden gebeten, in die ausführlichere Darstellung der allgemeinen redaktionellen Richtlinien Einblick zu nehmen, welche in Heft 1 des 33. Jahrgangs abgedruckt sind. Ergänzend sei hier bemerkt, daß die Rubrik „Tagesnotizen" in Zukunft nicht fortgeführt wird, daß also Einsendungen für diese zwecklos sind.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Bürgerstraße 50.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Bei photographischen Abbildungen (Autotypien) kann das Druckergebnis auf dem heute zur Verfügung stehenden Papier nur in seltenen Fällen wirklich befriedigen. Es ist deshalb ratsam, Autotypien nach Möglichkeit zu vermeiden. In vielen Fällen läßt sich das Wesentliche durch eine Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren erhalten in jedem Fall eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung (mit einem Vermerk, ob der Beitrag druckfertig oder eine Revision erforderlich ist) erbeten wird.

Körperbau und Charakter

Untersuchungen zum Konstitutionsproblem und zur Lehre von den Temperamenten

Von **Dr. Ernst Kretschmer**

ord. Professor für Psychiatrie und Neurologie in Tübingen

Neunzehnte, verbesserte und vermehrte Auflage

Mit 61 Abbildungen, XIII, 319 Seiten. 1948 Halbleinen DM **14.70**

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

35. Jahrgang Heft 7*) 1948

Dr. Ludwig Lange.

1863—1936.

(Ein zu Unrecht Vergessener.)

Von M. v. Laue.

Wer war er? Poggendorff's „Biographisches Handbuch" enthält den Namen nicht; ein entsprechendes Handbuch für Philosophie gibt nur wenige Daten über seine ersten 23 Jahre; das ist alles, was sich über ihn gedruckt findet. Ein Zufall brachte mich darauf, daß der Mann zuletzt in Heilbronn am Neckar gelebt hat. Aber Heilbronn ist seit 1944 ein Trümmerhaufen; Einwohnerlisten und ähnliches gibt es dort nicht mehr. Trotzdem gelang es den rastlosen Bemühungen Dr. Arnold Pietzcker's in Tübingen, dem ich auch hier meinen Dank sagen möchte, Verwandte Ludwig Lange's ausfindig zu machen und mit ihrer Hilfe allerlei Dokumente über ihn herbeizuschaffen, z. B. Schulzeugnisse, akademische Immatrikulationen, das Doktordiplom, einen von ihm selbst 1927 geschriebenen Lebenslauf und seine Sterbeurkunde. Diese lautet:

„Aus dem Hauptsterberegister auf dem Rathaus von Weinsberg (Württemberg) 1936 Nr. 54.

In der Heil- und Pflegeanstalt Weißenhof bei Weinsberg (Irrenanstalt) ist der Pflegling Gustav Ludwig Lange, ledig, Chemiker und Doktor der Chemie, 73 Jahre alt, zuletzt wohnhaft in Heilbronn am Neckar, geboren in Gießen 21. 6. 1863, am 12. Juli 1936, nachmittags 8¼ gestorben"[1]).

Warum interessiert uns dieser Mann? Der Grund ist kein geringer. *Ludwig Lange hat das von Copernikus, Kepler, Newton nicht vollständig gelöste Problem des physikalischen Bezugssystems so weit zum Abschluß gebracht, daß erst die Einsteinsche Relativitätstheorie etwas Neues hinzufügte.* Betrachten wir diesen Sachverhalt etwas genauer.

Copernikus hat das heliozentrische, mit seinen Achsenrichtungen nach dem Fixsternhimmel orientierte Bezugssystem in die Physik (wir schließen die Astronomie mit ein) eingeführt. Kepler hat seine drei Gesetze der Planetenbewegung darauf bezogen, Newton hat es der gesamten Dynamik zugrunde gelegt. Praktisch war die Frage damit, also um 1700, entschieden. Aber nicht theoretisch. *Mit welchem Rechte* zieht man denn dieses Bezugssystem anderen, denkbaren Systemen vor? Es ist ja, genau genommen, nicht einmal vollständig definiert; denn der Fixsternhimmel ist nichts Unveränderliches.

Newton selbst hat die hier liegenden Schwierigkeiten wohl empfunden und hat sogar schon bemerkt, daß die Zeitmessung ein damit zusammenhängendes, ähnliches Problem darstellt. Er hat beide Fragen zu lösen versucht durch die Annahme eines „absoluten" Raumes und einer „absoluten" Zeit. Aber weder er noch einer der anderen Forscher, die sich damit befaßten — Leibniz, Euler, Kant, C. Neumann, Mach, Thomson und Tait, Zöllner, A. Riehl, das sind Namen, die Lange in diesem Zusammenhange anführt —, vermochten anzugeben, durch welche Art von Beobachtungen der Physiker den absoluten Raum und die absolute Zeitskala wenigstens im Prinzip zu erkennen vermag. Es sind nur andere Betrachtungsarten desselben Problems, wenn man die Fragen nach der Absolutheit oder Relativität der Geschwindigkeit und der Beschleunigung stellt oder sich bemüht, dem Galileischen Trägheitsprinzip eine logisch einwandfreie Fassung zu geben.

Lange's Lösung des Problems setzt an die Stelle jenes „etwas gespenstischen" absoluten Raumes und der absoluten Zeit die klaren Begriffe des Inertialsystems und der Inertialzeit. Alles ist bei ihm in zwei Definitionen und zwei Theoremen enthalten.

Definition I: Inertialsystem heißt ein Koordinatensystem von der Beschaffenheit, daß mit Bezug darauf die in einem Punkte zusammenlaufenden, stetig beschriebenen Bahnen dreier gleichzeitig von demselben Raumpunkte profizierter und sofort sich überlassener Punkte[2]) (die aber nicht in einer Geraden liegen sollen) sämtlich geradlinig sind.

Theorem I: In bezug auf ein Inertialsystem ist auch die Bahn eines jeden vierten sich selbst überlassenen Punktes geradlinig.

Definition II: Inertialzeitskala heißt eine Zeitskala, in bezug auf welche irgendein sich selbst überlassener Punkt in seiner Inertialbahn gleichförmig bewegt ist.

Theorem II: Rücksichtlich einer Inertialzeitskala ist auch jeder andere sich selbst überlassene Punkt in seiner Inertialbahn gleichförmig bewegt.

So steht es wörtlich am Ende der beiden Abhandlungen „Über die wissenschaftliche Fassung des Galileischen Beharrungsgesetzes" in Wilhelm Wundt's Zeitschrift „Philosophische Studien", Band II, S. 266 und 539 (1885); ebenso schließt damit Lange's noch heute hochinteressante Schrift: „Die geschichtliche Entwicklung des Bewegungsbegriffes und ihr voraussichtliches Endergebnis". Leipzig 1886.

Die Definitionen haben ihren *Sinn* ohne jede Rücksicht auf die Erfahrung; freilich hätten sie wenig *Wert*, spräche nicht die Erfahrung für die Richtigkeit der beiden Theoreme. Zunächst sind diese nur ein Ausdruck für das Beharrungsgesetz. Aber Lange's Meinung geht natürlich dahin, daß in einem Inertialsystem und in bezug auf eine Inertialzeitskala die ganze Newtonsche Dynamik (auf welche man damals die gesamte Physik für zurückführbar hielt) gilt. Sagt doch Lange an mehreren Stellen, daß seine Definitionen noch keine Anweisungen an den Experimentator zur Feststellung von Inertialsystem und Inertialzeit darstellen. In den so erweiterten, rein empirischen Theoremen liegt der Rechtsgrund für Inertialsystem und Inertialzeit, und, soweit das Copernikanische Bezugsystem sich als Inertialsystem bewährt, auch dessen vielgesuchter Rechtsgrund. Wie bekannt, ist dies sehr weitgehend der Fall,

[1]) Das Mißverständnis, daß Lange Doktor der Chemie gewesen wäre, rührt wohl von seiner Beschäftigung mit angewandter Photographie in den Jahren 1888 bis 1895 her. Sonst hat er mit Chemie nichts zu tun gehabt.

[2]) Hier und an einigen späteren Stellen ist unter „Punkt" ein Massenpunkt zu verstehen. M. v. Laue.

*) *Ausgegeben im Januar 1949.*

aber nicht restlos. Es gibt astronomische Untersuchungen, die zeigen, daß sich dieses Copernikanische System um fast eine Bogensekunde im Jahrhundert dreht[3]), und daß unsere ebenfalls auf astronomischer Beobachtung beruhende Zeitskala ein wenig, aber nachweisbar von der „richtigen", d. h. der Inertialzeit, abweicht[4]). Erst Lange's Definitionen geben solchen Untersuchungen einen Sinn.

Warum aber hat man von einem Manne, der solches geleistet hatte und dann noch 50 Jahre lebte, nichts weiter gehört? Darüber gibt seine Lebensgeschichte Auskunft, über der tiefste Tragik schwebt. Auf Grund der erwähnten Selbstbiographie, die man freilich nicht ohne Kritik lesen darf, sowie anderer Auskünfte und Dokumente kann man sich das folgende Bild seines Lebens entwerfen:

Gustav Ludwig Lange, geboren am 21. 6. 1863 in Gießen, war das sechste der 7 Kinder des Universitätsprofessors der klassischen Philologie Christian Conrad Ludwig Lange. Vom 6. bis zum 10. Lebensjahre besuchte er Privatschulen, erst in seiner Vaterstadt, dann in Leipzig, nachdem der Vater 1871 dorthin berufen worden war. Von 1873 an war er Schüler des Thomasgymnasiums in Leipzig; 1882 verließ er es mit dem Zeugnis der Reife. Die Einzelzeugnisse lauten: Religion genügend, Deutsch, Latein, Griechisch, Französisch und Geschichte gut, Mathematik und Physik vorzüglich. Nun hätte Lange, so stellt er es 1927 dar, gern das Einjährigen-Dienstjahr sogleich angeschlossen; man nahm ihn nicht wegen Schmalbrüstigkeit. So begann er im Sommer 1882 an der Universität Leipzig mit seinem Studium und hörte Mathematik und Physik, aber auch anderes. Dies setzte er im Winter 1882/83 und im Sommer 1883 in Gießen fort. Dann kehrte er nach Leipzig zurück, wo er bis zum Sommer 1885 studierte, vorwiegend immer Mathematik, aber auch Logik, Erkenntnistheorie, Geschichte der Philosophie, Psychologie und Ethik. Der Tod des Vaters im August 1885 scheint die materiellen Grundlagen des Studiums gefährdet zu haben. Aber es fand sich ein Ausweg: Wilhelm Wundt, der berühmte Leipziger Psychologe, dem dieser Student wohl schon durch seine Begabung aufgefallen war, nahm ihn als Assistenten in sein Institut für experimentelle Psychologie auf. Diese Stellung hatte Lange bis zum Herbst 1887 inne; alle seine Leistungen fallen in diese zwei Jahre.

Einerseits arbeitete Lange über psychologische Reaktionszeiten mit Ergebnissen, die nach W. Wundt zu den besten Erwartungen für die Zukunft berechtigten. Andererseits verfaßte er die schon erwähnten Schriften über die Grundlagen der Mechanik. Mit einem Vorläufer zu dem genannten Buche promovierte er zu Ostern 1886 in Leipzig, summa cum laude. Außer W. Wundt sprachen ihm der Mathematiker Aurel Voss, der Physiker Ernst Mach und der Astronom Hugo v. Seeliger ihre Anerkennung aus, ersterer, indem er zugleich ein unbedeutendes mathematisches Versehen bei Lange verbesserte. Daß sich nicht weitere Kreise dazu äußerten, wird uns nicht wundern. Subtile erkenntnistheoretische Ideen von noch so großer Bedeutung haben nie Aufsehen erregt, es sei denn, daß sie zu Konsequenzen führten, die, wie seinerzeit das Copernikanische System oder später Einstein's Relativitätstheorie, gefühlsmäßigen Widerspruch herausforderten. Ob Lange damals wesentlich mehr Anerkennung erwartet hatte und sich enttäuscht fühlte? Seine Selbstbiographie stellt es so hin und nennt dies als Grund, aus dem er aus der Forschung ausschied. Aber anders klingt ein Brief Wundt's, den dieser schrieb, als Lange sich später um eine Anstellung als Universitätsbibliothekar bewarb; er lautet:

Leipzig, den 30. Januar 1919.

Lieber Freund!

Mit bestem Wissen kann ich Ihnen bezeugen, daß ich Sie mit tiefem Bedauern vor jetzt 31 Jahren wegen Ihrer damals eingetretenen Erkrankung aus der Stellung als Assistent an meinem psychologischen Institut habe austreten sehen, da Ihre damaligen Arbeiten, sowohl diejenigen über die psychologischen Reaktionszeiten wie die über die Prinzipien der Mechanik die glücklichsten Erwartungen von Ihrer künftigen wissenschaftlichen Arbeit erweckten. Auch sind ja beiderlei Arbeiten, von denen die ersten in meinen philosophischen Studien, die zweiten auch in den Verhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig veröffentlicht wurden, in allen Fachkreisen noch heute sehr geschätzt. Mit um so größerer Freude habe ich mich nun in einem im letzten Herbst gehabten persönlichen Verkehr mit Ihnen in Heidelberg überzeugt, daß Sie wieder zu Ihrer nach meinen Eindrücken und Unterredungen vollständigen Wiedergenesung zurückgekehrt sind, so daß ich von Ihren künftigen Arbeiten, unter denen namentlich das Stetigkeitsproblem Sie gegenwärtig beschäftigt, mit gutem Grund die besten Erwartungen hegen darf. Ich habe daher die Überzeugung, daß, wenn die befugte Behörde Ihnen eine Anstellung als Bibliothekar an einer Universitätsbibliothek gewähren würde, damit nicht nur Ihnen, sondern auch der Wissenschaft ein großer Dienst geleistet würde. Ich bitte Sie daher von diesem meinem nach bester Überzeugung gegebenen Zeugnis an geeigneter Stelle Gebrauch machen zu wollen, und ich gebe mich der Hoffnung hin, daß meiner Fürsprache, die sich auf langjährigen Verkehr gründet, einiges Gewicht beigelegt werden möchte.

Mit den besten Grüßen und Wünschen für die Erfüllung Ihrer Wünsche verbleibe ich

Ihr treu ergebener

W. Wundt.

Lange erhielt die Stellung trotzdem nicht; wir werden uns nicht darüber wundern, wenn wir den folgenden, jetzt auf meinen Wunsch geschriebenen, ärztlichen Bericht lesen:

Staatliche Heilanstalt den 21. Januar 1948.
Weinsberg in Württemberg

Ärztlicher Bericht über die Krankheit
von *Dr. Ludwig Lange*, geb. 21. 6. 1863 in *Gießen*.

Dr. Ludwig Lange soll schon als Student melancholische Zustände gehabt haben. 1887 trat dann anscheinend die erste manische Erregung ein. Seitdem wechselten ständig die manischen und depressiven Phasen, oft rasch hintereinander. Doch traten zwischen den einzelnen Phasen, die wenige Wochen bis viele Monate dauerten, Zeiten seelischer Ausgeglichenheit ein. Die Krankheitsphasen bewegten sich bei der Manie zwischen leichter manischer Verstimmung (Hypomanie) und stärkster manischer Erregung mit ausgeprägter Ideenflucht und Neigung zu Zerstörung und Gewalttätigkeiten. Im hypomanischen Stadium, das Dr. Lange oft auch außerhalb einer Anstalt durchmachte, trat mehr nur eine Redseligkeit mit Neigung zu Witzen oder zum Nörgeln oder zu leichter Gereiztheit in die Erscheinung. Auch gewisse Auffälligkeiten im Äußeren (Kleidung etwa) wurden zeitweilig beobachtet. (So soll er einmal

[3]) I. H. Oort, „Bulletin of the Astron. Institutes of the Netherlands", 4,39—94, 1927, und andere

[4]) B. Meyermann, „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", 7.92. 1928

einige Zeit nur mit Zylinder und weißer Weste ausgegangen sein.) In Zeiten ganz leichter Hypomanie fiel Dr. Lange Laien wohl überhaupt nicht auf.

Wie die manischen Zustände in der Stärke wechselten, so auch die depressiven. Auf der Höhe einer Depression lag Dr. L. manchmal Wochen und Monate zu Bett, fast ohne ein Wort zu reden. Auch auf Anrede des Arztes blieb er oft ganz stumm oder brachte nur einige Worte heraus.

In den Zeiten seelischer Ausgeglichenheit widmete sich Dr. Lange, der als hochbegabt galt, offenbar immer wieder wissenschaftlichen Arbeiten, wohl vornehmlich auf mathematisch-naturwissenschaftlichem Gebiet. Die Unterbrechung dieser Tätigkeit durch Wiedereintritt einer Krankheitsphase hat es wohl mit sich gebracht, daß begonnene Arbeiten oftmals unvollendet blieben und geniale Einfälle oder Gedanken die wissenschaftliche Welt überhaupt nicht erreichten.

Im letzten Lebensjahr zeigten sich bei Dr. Lange auch dann und wann vorübergehende Erscheinungen von Arteriosklerose, wie zeitweise leichte Benommenheit. Am 2. 7. 1936 trat bei ihm eine Gehirnblutung mit Halbseitenlähmung ein, und ohne daß Dr. Lange wieder zum Bewußtsein gekommen wäre, am 12. 7. 1936 der Tod.

Die Direktion.
I. A. (gez.) Dr. Fehr,
Medizinalrat.

Danach besteht wohl kein Zweifel, daß die Krankheit, welche Lange's Arbeiten 1887 unterbrach, in der Anlage schon vorher vorhanden war, und daß er die Enttäuschung, die er später so bitter empfand, nur auf jene Zeit zurückprojizierte. Daß man ihn im Sommer 1886 bei einer zweiten Meldung zum Militärdienst, wie er selbst schreibt, „wegen hochgradiger Kurzsichtigkeit und gleichzeitiger Nervenschwäche" davon für immer befreit hatte, bestärkt uns in der Ansicht, daß sein Nervenzustand sich schon vor jenem großen Zusammenbruch allmählich verschlechtert hatte.

Wie jener Anfall im einzelnen verlief, läßt sich nicht mehr feststellen. Lange zog danach jedenfalls die Konsequenz, daß er der Forschung zu entsagen habe. Geben wir ihm selbst das Wort:

„Im Frühjahr 1888 befaßte ich mich als Liebhaber mit der neu aufkommenden Trockenplatten-Photographie und erzielte dabei so gute Ergebnisse, daß ich noch im Herbst desselben Jahres von der Kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig den Auftrag erhielt, einen umfassenden angelsächsischen Kodex in Vercelli in Oberitalien (Pergament des 10. Jahrhunderts, Kynewulfs Legende der hl. Helene und ein spätes Andreas-Evangelium) photographisch zu vervielfältigen. Das gelang mir so gut und trug mir auch finanziell so ausreichenden Lohn ein, daß ich beschloß, mich der Reproduktionsphotographie und Photochemie zuzuwenden. Ich trat Anfang 1889 als Eleve (mit dem Doktortitel!) in eine photographische Privat-Fachschule in Grönenbach im bayerisch-schwäbischen Allgäu ein und ging ein Halbjahr später nach Wien, um an der dortigen staatlich unterstützten Lehranstalt für Photographie und Reproduktionsverfahren meine praktischen Fertigkeiten zu vervollständigen. Schon 1890/91 betrieb ich in Göttingen ein eigenes photographisches Atelier (auch mit Porträtierungsbetrieb) und ein photochemisches Privatlaboratorium, in dem ich mit mehreren Gehilfen u. a. auch den sogenannten Lichtdruck (zunächst auf der Handpresse) ausübte. Im Frühjahr 1892 verlegte ich dasselbe nach Elberfeld, wo der Lichtdruck mit Schnellpressen bewerkstelligt wurde."

Trotz aller anfänglichen guten Hoffnungen endete das Unternehmen 1895 mit einem Mißerfolg. Über seine weiteren Schicksale berichtet Lange:

„Ich habe von 1895 an in Württemberg gelebt und mit wechselnder Arbeitskraft als Privatgelehrter geschafft. Eine Reihe von wissenschaftlichen und publizistischen Arbeiten, die aus dieser Zeit stammen, könnte ich anführen, sehe aber davon ab. Durch mein Leiden wurde das erfolgreiche Produzieren bis 1917 sehr erschwert, da ich nie sicher wußte, ob ich eine begonnene Untersuchung auch würde zu Ende führen können. Viel habe ich mich in dieser Zeit, besonders von 1899 bis 1902, mit biologischen Fächern, Tier- und Pflanzenkunde befaßt. Auch in Erdkunde habe ich meine Kenntnisse bedeutend erweitert. Einige weitere Reisen, so nach Südrußland und dem Kaukasus, Bulgarien und den Kanarischen Inseln fallen in die Zeit von 1898 bis 1910. Im Jahre 1905 erwarb ich die württembergische Staatsangehörigkeit, ohne aber die sächsische, die mir von Abstammung wegen zukam, aufzugeben. Ein Amt habe ich, abgesehen von der früher erwähnten Assistentenstelle, nie bekleidet. Von Wissenschaften, in denen ich mich in der Zeit von 1895 an umtat, nenne ich noch weiter Theologie, von der ich im Umgang mit Pfarrer ..... in Bad Boll, und mit anderen Theologen manches Nützliche profitierte, Kalenderkunde, Industriekunde und technische Wissenschaften. Besonders aber interessierte mich in den letzten 15 Jahren[5]) das Gebiet der Sozial- und Religionspsychologie nebst Religionsphilosophie."

Und etwas später lesen wir:

„Als der Krieg 1914 ausbrach, stellte ich mich in Ulm als Kriegsfreiwilliger zur Verfügung; suchte auch den Grafen Zeppelin in Friedrichshafen auf, um festzustellen, ob ich nicht als technischer Mitarbeiter im Luftschiffbau Verwendung finden könne. Leider scheiterten alle diese Pläne an meinem für unzureichend befundenen Gesundheitszustand, und ich habe, als über Fünfzigjähriger, lange Zeit schwer darunter gelitten, zu Hause bleiben zu müssen, während meine Neffen sämtlich hinaus durften. 1917 erkrankte ich lebensgefährlich an Furunkulose, verursacht durch die kartoffellose Steckrübenkost. Die Operation des über faustdicken Nackenkarbunkels, die sich als notwendig erwies, hatte... den erfreulichen Nebenerfolg, daß die innere Drüsensekretion und Hormonbildung endlich in ein normales Fahrwasser gelangte, womit die Herzneurose nebst ihren Folgezuständen so gut wie vollständig verschwand. Seit dieser Zeit habe ich wieder intensiv wissenschaftlich arbeiten und manches zu Ende führen können, was vorher Fragment geblieben war. Dazu gehört eine Arbeit über Kalenderreformfragen (betitelt „Paradoxe Osterdaten im Gregorianischen Kalender"[6])), die auf umfangreichen astronomischen Berechnungen beruht, 1903 begonnen und 1913 im wesentlichen abgeschlossen wurde. Sie konnte in den Kriegs- und Inflationsjahren nicht gedruckt werden, obwohl die Preußische Akademie der Wissenschaften durch eines ihrer sachverständigen Mitglieder (Geheimrat Hermann Struve, Sternwarte Neubabelsberg bei Berlin) sich von dem Wert der Abhandlung überzeugt und Förderung des Abdruckes in Aussicht gestellt hatte. Diese Arbeit wird im kommenden Jahr in den Schriften der Baye-

[5]) Da dies 1927 geschrieben wurde, ist also die Zeit von 1912 an gemeint. M. v. Laue.

[6]) Lange zeigt, daß verhältnismäßig häufig das in der üblichen Weise berechnete Osterdatum der „orthodoxen" Definition in Wirklichkeit nicht entspricht, das Osterfest daher oft „paradox" gefeiert wird und eigentlich um 4 Wochen zu verschieben wäre. Dies ist für die Festlegung des Ostertages, unabhängig von der Mondphase, auf ein Datum mit einem Spielraum von höchstens einer Woche ein wichtiges Argument gegenüber kirchlichen Bedenken gegen eine solche Regelung.

rischen Akademie veröffentlicht werden. — Ist inzwischen geschehen. L. L. — Die letztgenannte Akademie beauftragte mich, den gegenwärtigen Stand der Kalenderreform in den ehemals julianisch rechnenden orientalischen Kirchen genauer zu erforschen und in einem Anhang meiner Arbeit darüber zu berichten. Mit Hilfe des Auswärtigen Amts in Berlin habe ich eine erhebliche Anzahl von Fragebogen an die deutschen Vertretungen in den in Betracht kommenden Ländern gelangen lassen. Die Botschaften, Gesandtschaften und Generalkonsulate haben diese Fragebogen an ihnen bekannte Sachverständige weitergeleitet, und die meisten Gutachten sind nun in meiner Hand. Persien, Jugoslavien und Abessinien stehen leider noch aus, sonst wäre die Arbeit schon seit Jahresfrist veröffentlicht.

1926 im Juni verlegte ich meinen Wohnsitz, der bis dahin immer Tübingen gewesen war, nach Heilbronn a. N., wo ich bei Frau..... eine angenehme heimatliche Wohngelegenheit fand."

Damit schließt die Selbstbiographie. Die Schriften zur Kalenderreform waren solide wissenschaftliche Arbeit, blieben aber ohne Wirkung. Wie aus hier nicht wiedergegebenen Teilen der Biographie und nachgelassenen Schriftstücken hervorgeht, interessierte sich Lange auch für Einstein's Relativitätstheorie, deren Zusammenhang mit seinen eigenen Gedankengängen ihm durchaus klar war. Nur sah er nicht, daß über diese hinaus vieles Neue in jener infolge des Hineinspielens der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit physikalischer Wirkungen durch den leeren Raum enthalten ist. Und so polemisiert er gegen sie mit ähnlicher Verständnislosigkeit, wie wir sie so oft bei kleinen und kleinsten Geistern erlebt haben. Welch Trauerspiel bei dem Schöpfer des Begriffs Inertialsystem! Immerhin, sosehr er sich, auch politisch, von Einstein distanzierte (eine Photographie von ihm, aufgenommen in Heilbronn, zeigt ihn mit dem Abzeichen des „Stahlhelms"), wir finden in seinen langen Ausführungen nie ein den Gegner diffamierendes Wort. Aber etwas wesentlich Neues aufzunehmen war Lange in späteren Jahren wohl überhaupt nicht mehr fähig. Denn die Krankheitsanfälle wiederholten sich immer wieder, die Hoffnungen, die er auf die Genesung von 1917 setzte, erwiesen sich als trügerisch. Nach Aussage seiner Verwandten ging er mehrmals, wenn er wieder einen Anfall herannahen fühlte, freiwillig in die Heilanstalt. So verflüchtigte sich ein Leben, das so glänzend begonnen hatte, in flacher Unbedeutendheit. Und die Mitmenschen vergaßen ihn.

Hier wollen wir ihn dieser unverdienten Vergessenheit entreißen. Denn ziehen wir das Fazit seines Lebens: In einer Geschichte des physikalischen Bezugsystems für Raum und Zeit gibt es drei große Kapitel. Das erste müßte etwa heißen: „Von Aristarch von Samos bis Nikolaus von Cusa"; das dritte trägt bestimmt den Namen Einsteins. Das zweite aber sollte von Rechts wegen die Überschrift bekommen: „Von Nicolaus Copernicus bis Ludwig Lange".

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

Eingegangen am 12. Juni 1948.

Erdbebengeographie und Dynamik der Erdkruste.

Von B. Gutenberg und C. F. Richter.

(Balch Graduate School of the Geological Sciences, California Institute of Technology, Pasadena, California. Contribution No. 461.)

Ältere Karten der Erdbebenverteilung beruhen teils auf Berichten über Erdbebenschäden und Veränderungen der Erdoberfläche, teils auf instrumentellen Beobachtungen. Die ersteren geben ein Bild, das stark durch die Beobachtungsmöglichkeiten und die Bevölkerungsdichte beeinflußt ist (1), die letzteren zeigen einen Einfluß der Verteilung der Erdbebenwarten (2), falls die Energie der Erdbeben nicht berücksichtigt wird.

Ein wesentlicher Fortschritt wurde ermöglicht durch die Einführung der „Größe" (magnitude) eines Erdbebens durch C. F. Richter (3). Sie ist definiert als eine Funktion der registrierten Maximalamplitude der Erdbewegung in einer gegebenen Entfernung. In einer Reihe von Veröffentlichungen (4) haben Gutenberg und Richter Tabellen und graphische Hilfsmittel gegeben, die es ermöglichen, auf Grund der Amplituden von Erdbebenvorläufern und (für Erdbeben mit Herdtiefen nicht über etwa 40 km) von Oberflächenwellen die Größe eines Erdbebens zu bestimmen. Erdbeben, die gerade noch von den empfindlichsten Instrumenten in geringer Entfernung erkennbar aufgezeichnet werden, haben Größe 0. Es ergab sich, daß oberflächennahe Erdbeben von Größe 3 über ein kleines Gebiet gefühlt werden, solche von Größe 4½ leichten Schaden verursachen können; Großbeben von Größe 7 werden an allen Stationen der Welt aufgezeichnet, 8,6 ist die höchste Größe, die bisher auf Grund von Instrumenten festgestellt wurde; selbst das Beben von Lissabon, 1755, das vielfach als das größte bekanntgewordene Beben angesehen wird, hatte anscheinend höchstens Größe 9. Nach vorläufigen Ergebnissen wächst die Energie der Beben etwa mit der 1,8ten Potenz der Größe.

Die Größe von Tiefenbeben bleibt unter den Höchstwerten, die für „normale" oberflächennahe Beben gefunden werden. In der folgenden Übersicht sind die größten Beben in jeder Tiefenklasse von 1904 bis Juni 1948 zusammengestellt:

Datum	Herdgebiet	Herdtiefe km	Größe
a) Oberflächennahe Beben, Herdtiefe nicht über 60 km			
1906, Jan. 31.	Kolumbien		8,6
1906, Aug. 17.	Chile		8,4
1911, Jan. 3.	Tien-Schan		8,4
1920, Dez. 16.	Kansu		8½
1933, März 2.	Japan		8,4
b) Mitteltiefe Beben, Herdtiefe 70—300 km			
1910, Juni 16.	Neue Hebriden	100	8,1
1911, Juni 15.	Riukiu Inseln	160	8,2
1914, Nov. 24.	Marianen	110	8,1
1926, Juni 26.	Rhodos	100	7,9
1939, Dez. 21.	Celebes	150	8,0
c) Sehr tiefe Beben, Herdtiefe 300—720 km			
1906, Jan. 21.	Japan	340	8,0
1932, Mai 26.	Kermadec Inseln	600	7¾
1937, April 16.	Tonga Inseln	400	7¾

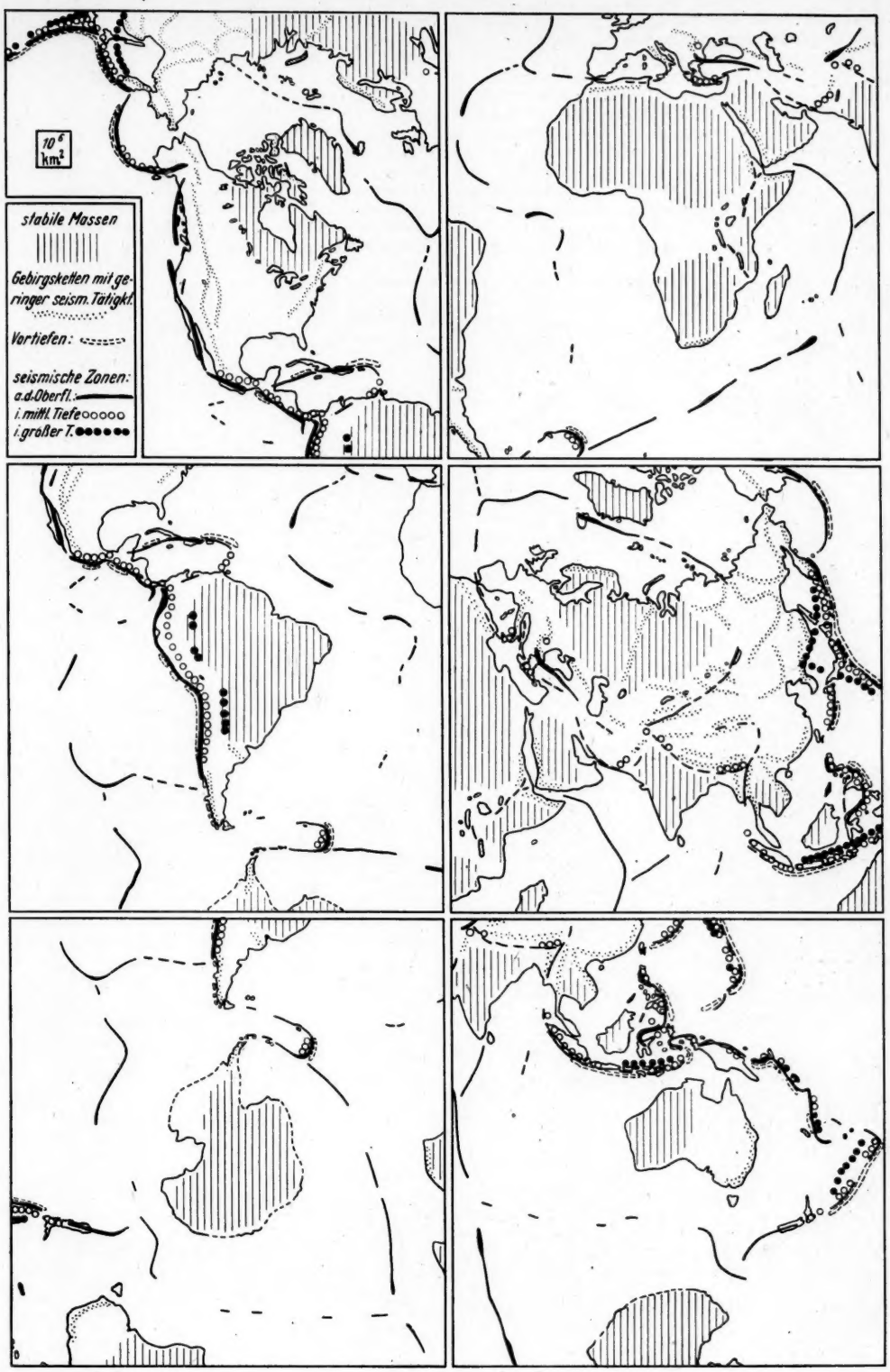


Fig. 1. Karten der inaktiven Blöcke der Erdkruste.

Seit über zehn Jahren haben die Verfasser an Listen von Erdbeben gearbeitet, die es ermöglichen, Karten der Seismizität der Erde zu konstruieren unter Berücksichtigung der Größe (oder Energie) der Erdbeben. Die Ergebnisse (5) waren so ermutigend, daß alles erreichbare Beobachtungsmaterial benutzt wurde, um erneut Herdlagen, Herdtiefen und Größe derjenigen Erdbeben zu bestimmen, die in eine der folgenden Gruppen fallen: 1. alle Erdbeben von Größe $7\frac{3}{4}$ oder mehr, 1904—1947 (vor 1904 waren nicht genügend Stationen mit zuverlässigen Angaben vorhanden); 2. alle Erdbeben von Größe 7—$7\frac{3}{4}$, 1918—1946 (vor 1918 ist das Material zu unvollständig, um alle Beben dieser Gruppe zu erfassen); 3. alle Beben von Größe 6—7, 1932 bis Juni 1935 (hauptsächlich für statistische Zwecke); 4. alle Tiefenbeben 1904—1945, für welche die Ergebnisse zuverlässig schienen, und alle Tiefenbeben von Größe 7 und mehr für 1946; 5. außerhalb der Haupterdbebenzonen alle Beben von Größe über $5\frac{1}{4}$, für welche genügend Stationsberichte zur Herdbestimmung vorlagen. Das so gewonnene Material bildet die Grundlage für ein Buch (6), dessen Ergebnisse hier zusammengefaßt sind, und das Tabellen mit den Elementen der über 3000 benutzten Erdbeben enthält.

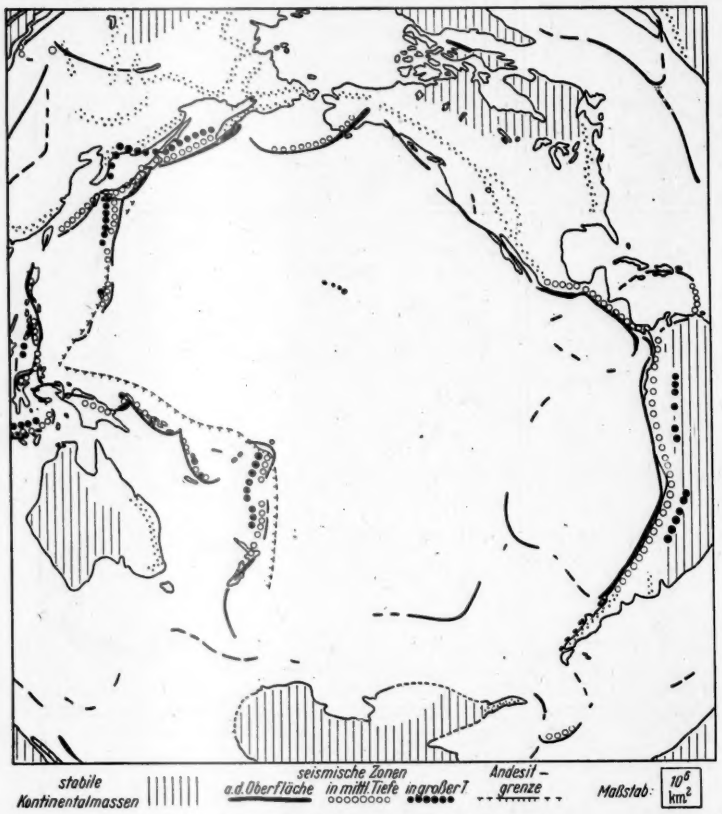


Fig. 2. Karte der zirkumpazifischen Erdbebenzone.

Es ergibt sich, daß die Erdoberfläche aus verhältnismäßig inaktiven Blöcken besteht (Fig. 1), die durch vier Gruppen von aktiven Zonen getrennt werden:

1. Die zirkumpazifische Zone (Fig. 2) enthält ungefähr 40 Prozent der oberflächennahen Beben, ungefähr 90 Prozent der mitteltiefen Beben und alle sehr tiefen Beben. Von Japan gehen zwei Zweige aus (Fig. 3), die sich wieder zwischen Celebes und Halmahera nähern, dann aber in entgegengesetzten Richtungen verlaufen, der westliche durch die Sundainseln, der östliche durch Melanesien, etwa entlang der Andesitlinie (7), welche die Materialgrenze des eigentlichen pazifischen Beckens an der Oberfläche ist. Eine ähnliche Teilung in zwei nordsüdlich verlaufende Äste erfolgt westlich von Mexiko; der eine verläuft entlang den Anden, der westliche folgt dem Osterinsel-Rücken (Fig. 2). In der westpazifischen wie in der ostpazifischen Verzweigung hat das Gebiet zwischen den Erdbebenzonen anscheinend vorwiegend kontinentalen Charakter, obwohl beide geographisch Teile des Pazifik sind. Andererseits scheinen der Antillenbogen sowohl wie der Südantillenbogen pazifisches Oberflächenmaterial einzuschließen.

2. Die Mittelmeer-transasiatische Zone enthält beinahe alle übrigbleibenden mitteltiefen Beben und oberflächennahen Großbeben. Die Herde liegen entlang Gebirgsketten.

3. Im Atlantischen, Indischen und Arktischen Ozean folgen schmale Zonen von oberflächennahen Beben den bedeutsameren Rücken.

4. Riftzonen (Ostafrika, der Hawai-Archipel) zeigen mäßige Erdbebentätigkeit.

Mit Ausnahme des Hawai-Archipels ist das eigentliche pazifische Becken praktisch erdbebenfrei, ebenso wie die kontinentalen Kerne. Zwischen diesen stabilen Blöcken und den Erdbebenzonen liegen Gebiete mit geringer oder mäßiger Tätigkeit und nur gelegentlichen Großbeben. Kleinbeben (Größe unter $5\frac{1}{4}$) können überall vorkommen.

Der größte Teil der gesamten Energie (etwa 10^{27} Erg im Jahr, oder 10^9 Kilowatt) wird in den Groß- und Weltbeben ausgelöst. Im Jahresmittel seit 1904 fanden zwei Beben von Größe $7\frac{3}{4}$ oder mehr statt, 17 schwächere Großbeben (5 davon mitteltief, 2 sehr tief) und im ganzen wenigstens eine Million tektonische Erdbeben im Jahr. Die Schwankungen von Jahr zu Jahr sind erheblich; 1906 wurde etwa das Fünffache der normalen Energie ausgelöst, in anderen Jahren nur ein Zehntel des Mittels erreicht.

Die größte Erdbebentätigkeit wirkt sich in Teilen der pazifischen Bögen aus (Japan, Mexiko, Melanesien; Südamerika hat verhältnismäßig viele Großbeben). In verschiedenen Gebieten der zirkumpazifischen Zone, z. B. in Kalifornien, Neu-Seeland und Sumatra, ist keine Bogenstruktur vorhanden; die Bewegungen sind dort vorwiegend mit Scherungen und weniger mit Faltungen verbunden.

Die pazifischen Bögen zeigen eine typische einseitige Folge von Erscheinungen; auf einem Profil, das den Bogen senkrecht von der konvexen zur konkaven Seite schneidet, folgen:

a) Eine ozeanische Tiefenrinne oder eine Vortiefe.

b) Eine Zone mit oberflächennahen Erdbeben und negativen Schwereanomalien auf der konkaven Seite der Tiefenrinne; an manchen Stellen erhebt sich hier ein unterseeischer junger Rücken, gelegentlich mit nicht-vulkanischen Inseln.

c) Positive Schwereanomalien, Erdbebenherde etwa 60 km tief mit verhältnismäßig häufigen Großbeben.

d) Der Hauptgebirgsbogen, weiter innen, der meist in der Oberen Kreide oder im Tertiär entstanden ist, mit tätigen oder nicht lange erloschenen Vulkanen; unter der Vulkanreihe liegen Erdbebenherde in einer Tiefe von etwa 100 km; die Schwereanomalien werden nach innen geringer.

e) Ein zweiter Gebirgsbogen, häufig mit älteren und gewöhnlich lange erloschenen Vulkanen; Erdbebenherde sind hier gewöhnlich in 200 bis 300 km Tiefe.

f) Eine Zone von Erdbebenherden in Tiefen von 300 bis 700 km.

Fig. 4 zeigt diese Erscheinungen in einem Querschnitt. Die Einzelheiten sind in den verschiedenen Bögen verschieden (vgl. Fig. 3). Vielfach ist die eine oder andere Gruppe dieser Erscheinungen nicht deutlich ausgeprägt oder fehlt völlig.

Die Bögen sind offensichtlich mit der pazifischen Masse tektonisch verknüpft. Sie sind jedoch häufig von ihr durch Gebiete mit kontinentalem Charakter getrennt und haben demnach keine direkte Beziehung zu der jetzigen pazifischen Materialgrenze; sie liegen in einer gestörten Zone, die sich weit in die angrenzenden kontinentalen Gebiete erstreckt und möglicherweise ursprünglich ein Teil des eigentlichen pazifischen Beckens war.

Die charakteristischen Erscheinungen der Bögen — Vortiefen, Erdbeben, Vulkane, Schwereanomalien — können nur durch andauernde Vorgänge erklärt werden, die nicht symmetrisch sind, und deren Tiefenlage von außen nach innen zunimmt. Die Reihenfolge ist durch die Richtung der Bogenkrümmung bestimmt und nicht durch die Richtung zum Pazifik. Allerdings sind die meisten dieser Bögen konvex zum Pazifik, aber einige, z. B. in den Neuen Hebriden, sind konkav zum Pazifik, und andere haben ihre Front gegen nicht-pazifische Gebiete. Das pazifische Becken selbst verhält sich anscheinend völlig passiv in der Entwicklung dieser Bögen. Die Vortiefen bilden in den meisten Fällen eine äußere Grenze des aktiven Gebietes; abgesehen von sehr spärlichen Kleinbeben bestehen keinerlei Anzeigen von Störungen der Erdkruste außerhalb der Vortiefen.

Die relative Bewegung des Oberflächenmaterials in den Bögen muß nach außen und in der Nähe des Vortiefs nach unten gerichtet sein, um die Vortiefen und Schweredefizite zu unterhalten; entweder müssen Kräfte wirken, welche die kontinentalen Oberflächenschichten gegen das Vortief pressen (mit kompensierenden passiven Unterströmungen) oder Kräfte, die in der Tiefe aktive Unterströmungen erzeugen, welche kompensierende Strömungen gegen und unter das Vortief nahe der Oberfläche zur Folge haben. Der erste Fall entspricht der „Kontinentalfluchttheorie", der zweite der Theorie von tieferen Konvektionsströmungen. In beiden Fällen würden Tiefenbeben in denjenigen Tiefen auftreten, in welchen die durch die Unterströmungen erzeugten Spannungen die Bruchfestigkeit überschreiten, also nicht notwendigerweise in der Tiefe maximaler Unterströmungen.

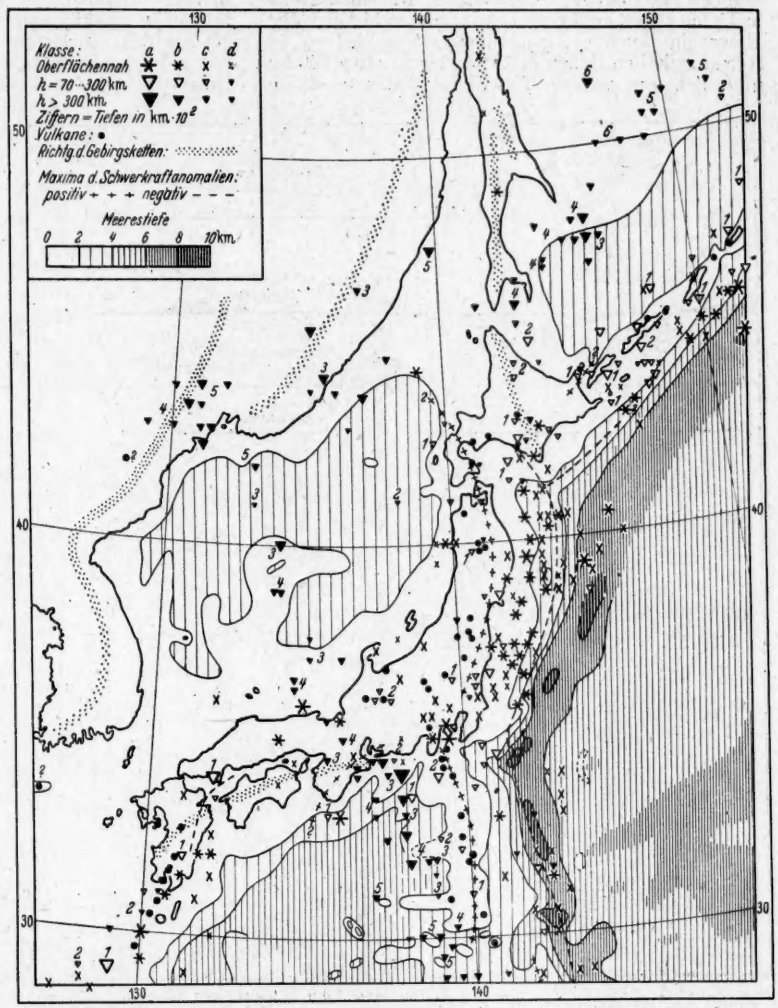


Fig. 3. Karte der Erdbeben, Vulkane und Schwerestörungen in der Umgebung von Japan.

Im allgemeinen liegen die Erdbebenherde in einer verhältnismäßig dünnen Schicht, die vielfach unter einem beträchtlichen Winkel kontinentwärts ein-

fällt (wie in Fig. 4), gelegentlich jedoch nahezu vertikal steht oder (in Bögen, die konkav gegen den Pazifik verlaufen) sogar gegen den Pazifik einfällt. Gewöhnlich sind die Herde ungleichmäßig in dieser Schicht verteilt. In Südamerika z. B. fehlen Herde in Tiefen zwischen 300 und etwa 550 km bisher völlig. Es scheint auch ein genereller Unterschied zu bestehen zwischen Beben in Tiefen bis zu etwa 300 km und solchen in größerer Tiefe. Diese Tatsache sowohl wie das Fehlen von Beben mit Herdtiefen über 300 km in außerpazifischen Gebieten war die Ursache für die Gruppierung der tiefen Herde in „mitteltiefe" und „sehr tiefe".

Herdtiefen über 720 km wurden bisher nicht beobachtet. Die Häufigkeit von Beben in Tiefen über 200 km ändert sich nicht viel mit zunehmender Tiefe bis zur kritischen Tiefe von etwa 700 km. Der Grund für das plötzliche Aufhören der Erdbeben in dieser Tiefe ist unbekannt; starkes Anwachsen der Fließfähigkeit oder schnelle Verminderung der Spannungen in dieser Tiefe mögen eine Rolle spielen. Anscheinend nimmt ungefähr in dieser Tiefe die elektrische Leitfähigkeit schnell zu (8), und die Möglichkeit besteht, daß auch die Wärmeleitfähigkeit erheblich größer wird, so daß in größerer Tiefe thermodynamisch erzeugte Spannungen geringer werden.

Ähnliche strukturelle Bögen wie in der Umrandung des Pazifik bestehen auch in der Alpidischen Zone, doch sind hier die Einzelheiten viel weniger deutlich. Sehr tiefe Beben wurden bisher nicht festgestellt. In den drei Hauptbögen von Burma, im Himalaja und in Beluchistan, die konvex gegen den indischen Block verlaufen, sind mitteltiefe Beben und Schwereanomalien vorhanden; im Mittelmeer liegen die Vulkane in Gebieten mit verhältnismäßig zahlreichen und gelegentlich sehr kräftigen mitteltiefen Beben und mit gut ausgeprägten positiven Schwereanomalien. Die ganze Alpidische Zone scheint jedoch in einem verhältnismäßig späten Zustand der Tätigkeit zu sein, in dem die verschiedenen Erscheinungen nicht mehr so deutlich erkennbar sind und allmählich verschwinden.

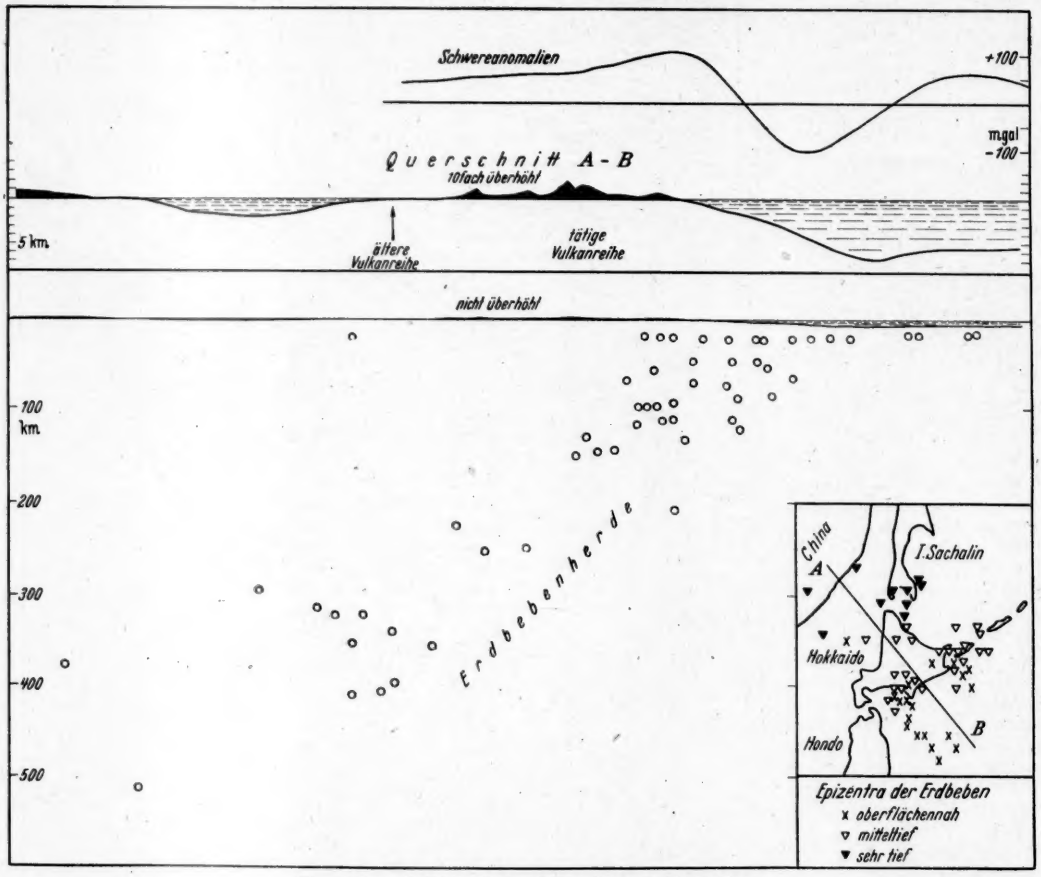


Fig. 4. Querschnitt durch den aktiven Bogen in Nordjapan.

In den Zonen mit Block- und Scherungsfaltung, die Teile der Pazifischen Umrandungszone einschließen, muß ein andersartiger Mechanismus vorliegen, der möglicherweise keine enge Beziehung zu dem Spannungssystem in den aktiven Bögen hat. Kalifornien ist typisch für diese Gruppe. Besonders in Küstennähe existieren junge Falten und aktive Verwerfungen; im allgemeinen jedoch sind die Kräfte, welche die Coast Ranges hervorgebracht haben, entweder verschwunden oder haben ihre Richtung geändert. Das Gebiet ist in Blöcke zerspalten durch Bruchflächen, deren Streichrichtung im allgemeinen die der älteren Strukturlinien schräg kreuzt. In Südkalifornien können viele der beobachteten Bewegungen einschließlich derjenigen entlang der San-Andreas-Verwerfung durch ein nordsüdlich gerichtetes Drucksystem erklärt werden.

Die Bewegungen entlang den Hauptverwerfungszonen an der pazifischen Küste der Vereinigten Staaten entsprechen einer südwärts gerichteten Verschiebung des Kontinents relativ zu dem pazifischen Gebiet. Die wenigen vorhandenen Angaben über die Richtung der Verschiebungen in Japan und in den Philippinen ergeben dort ebenfalls eine relative Verschiebung der kontinentalen Seite gegen Süden. Vielfach ergeben Erdbebenregistrierungen Bewegungen im gleichen Sinn für bestimmte Erdbebengebiete während der relativ kurzen Periode (selten über 30 Jahre), für die Beobachtungen vorliegen. In manchen Gebieten, z. B. Kalifornien, kann die Konstanz dieser Bewegungsrichtung in die geologische Vergangenheit zurückverfolgt werden, doch sind ein paar Fälle aus anderen Gebieten bekannt, in denen sich die Bewegungsrichtung während nicht allzu großer geologischer Zeitspannen umgekehrt hat.

Die Vorgänge, mit denen die Erdbebentätigkeit in den außerpazifischen ozeanischen Schwellen und Rücken verbunden ist, lassen sich am besten am Beispiel der Mittelatlantischen Schwelle erkennen (Fig. 5). Hier, wie in den übrigen submarinen Rücken mit Erdbebentätigkeit, fehlen die meisten Erscheinungen, die für die aktiven Bögen charakteristisch sind, und die als Anzeigen für gegenwärtige Unterströmungen beschrieben wurden. Es sind keine Tiefenrinnen vorhanden, und nur unbedeutende Schwereanomalien. Erdbeben mit Herden über etwa 60 km tief fehlen; dies läßt auf verhältnismäßig geringe Spannungen in größerer Tiefe schließen. Die oberflächennahen Erdbeben und die vulkanische Tätigkeit sind nicht notwendigerweise Anzeigen, daß die Vorgänge, welche die Schwellen erzeugt haben, gegenwärtig noch tätig sind. Es handelt sich vielleicht um ältere (tertiäre?) Orogene, in denen die Faltungsvorgänge wenigstens gegenwärtig zum Stillstand gekommen sind, und die jetzt entlang neuen oder wieder auflebenden alten Verwerfungen zerbrechen. Leider sind die meisten der Schwellen im Indischen Ozean nicht genügend bekannt.

Die Rift-Zonen, von denen die in Ostafrika am besten entwickelt und untersucht ist, zeigen Erdbebentätigkeit, die vermutlich von der in den beiden vorhergehenden Gruppen beobachteten mechanisch verschieden ist.

Die aktiven Zonen, welche die Erdkruste in Blöcke zerlegen (Fig. 1), entsprechen vielfach den Orogenen von Kober (9). Sie folgen im allgemeinen Gebirgszügen (einschließlich unterseeischen Rücken). Die Übereinstimmung ist jedoch nicht notwendigerweise eine Bestätigung von Kobers Theorie. Vor allem unterscheidet Kober nicht zwischen den Kontinentalblöcken und der im Aufbau von ihnen verschiedenen pazifischen Masse. Außerdem nimmt er ein Orogen quer durch den mittleren Pazifik an, für das keinerlei Anzeichen in den geophysikalischen Erscheinungen vorhanden sind; und es bestehen zum Teil erhebliche Unterschiede in Einzelheiten.

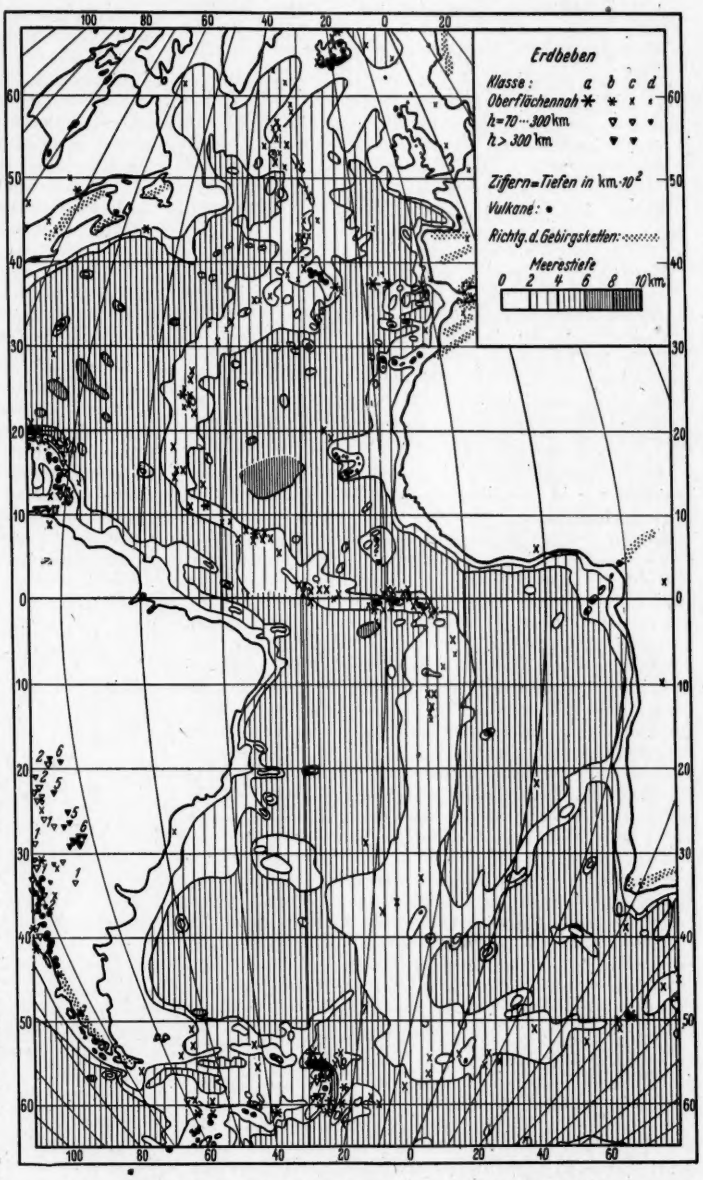


Fig. 5. Karte der Erdbebenherde und Vulkane im Atlantischen Ozean.

Die Beziehungen zwischen Erdbeben und Vulkanen verlangen eine Deutung. Die eigentlichen vulkanischen Beben sind fast stets unbedeutend und haben im allgemeinen sehr flach liegende Herde, die gelegentlich sogar im Vulkanschlot über der Oberfläche in der Umgebung des Vulkans liegen. Gelegentlich ereignen sich tektonische oberflächennahe Beben in der Nähe der Vulkanreihen. Sie sind vermutlich eine Folge von Spannungen, die mit vulkanischen Vor-

gängen zusammenhängen; solche tektonische Beben begleiten gelegentlich stärkere vulkanische Ausbrüche oder folgen ihnen, wie am Mauna Loa, 1868, oder am Sakurajima, 1914. In anderen Fällen (Katmai, 1912; Paricutin, 1943) fanden Erdbeben nach Ausbrüchen von zirkumpazifischen Vulkanen nicht in nächster Nähe des betreffenden Vulkans statt, sondern an der nächstgelegenen Stelle des zirkumpazifischen Erdbebengürtels.

Bei dem häufigen Zusammenfallen von Gebieten mit mitteltiefen Erdbeben und von Vulkanzonen handelt es sich wahrscheinlich nicht direkt um Ursache und Folge. Vermutlich ist ein und dasselbe Spannungssystem für beide verantwortlich. In Gebieten, in denen sowohl Beben mit Herdtiefen von 100 bis 150 km wie tätige Vulkane vorkommen, decken sich die entsprechenden Zonen. Jedoch fehlen z. B. mitteltiefe Beben in den Vulkangebieten der Atlantischen Schwelle, von Island und Jan Mayen, während umgekehrt im nördlichen Peru mitteltiefe Beben entlang der Andenzone in einem Abschnitt auftreten, in dem tätige Vulkane fehlen. Ähnliches gilt für das Zusammenfallen von Zonen mit Erdbeben in Tiefen von ungefähr 200 km mit älteren Vulkanreihen, die beide in den aktiven Bögen nach innen folgen. Diese zweite Zone von Vulkanen ist besonders gut entwickelt in Kamtschatka und in Südamerika.

Die Vorgänge in Tiefenbeben sind anscheinend ähnlich wie in oberflächennahen Beben. Leider sind unsere Kenntnisse über die physikalischen Eigenschaften des Materials und über die Temperatur in diesen großen Tiefen sehr gering. Berechnungen auf Grund der postglazialen Hebung führen zu einem Viskositätsfaktor von ungefähr 10^{22} Poisen (gr/cm sec) für das Material in Tiefen von wenigstens einigen hundert Kilometern. Die Größenordnung der Relaxationszeit ist über 1000 Jahre. Solange Spannungen im Erdinnern schnell genug anwachsen und die Bruchfestigkeit in einer Zeitspanne von nicht über einigen Jahrhunderten erreichen, spielen plastische Vorgänge in den in Frage kommenden Tiefen eine untergeordnete Rolle. Infolgedessen schließt das Vorkommen der Tiefenbeben keineswegs plastische Vorgänge in den entsprechenden Tiefen aus, und es besteht kein Widerspruch zwischen dem Auftreten von Tiefenbeben und der Theorie der Isostasie. Diese verlangt jedoch, daß der Widerstand gegen Fließbewegungen in Tiefen von etwas weniger als 100 km sehr stark abnimmt. Die Möglichkeit, daß der Schmelzpunkt des Materials dort überschritten wird, ist vorhanden (10) und führt offenbar zu keinen theoretischen Schwierigkeiten in der Deutung von anderen geophysikalischen Beobachtungen.

Tiefenbeben können nicht die Folge von explosionsartigen Vorgängen sein, etwa durch lokale Zustandsänderung. Die Aufzeichnungen der Erdbebenwarten ergeben systematische Verteilung von Druck- und Zugbewegungen im Beginne der ersten Vorläufer als eine Funktion der Strahlrichtung am Herd; an einer bestimmten Erdbebenwarte überwiegt in Beben aus derselben Gegend meistens die gleiche Richtung — Druck oder Zug — bei weitem in den ersten Vorläufern, ohne Rücksicht auf die Herdtiefe. Diese Tatsachen, wie das Vorhandensein von beträchtlichen direkten Scherungswellen, sprechen für ähnliche dynamische Vorgänge in Tiefenbeben wie in oberflächennahen Beben. Theoretische Untersuchungen zeigen, daß eine oberflächennahe elastische Verschiebung nur sehr langsam mit der Tiefe abnimmt.

Im Mittel scheint die Gesamtenergie, die innerhalb eines bestimmten Größenintervalls in Erdbeben ausgelöst wird, mit zunehmender Größe zuzunehmen. Natürlich besteht hier eine obere Grenze, die durch die maximale Energie gegeben ist, welche innerhalb eines Gebietes aufgespeichert werden kann, ohne zu einem Erdbeben zu führen. Wie erwähnt, ist diese maximale Energie größer in oberflächennahen Beben als in Tiefenbeben. Anscheinend trägt die Gesamtheit der Großbeben mehr zu einer Entspannung bei als alle Kleinbeben zusammen. In den meisten Erdbebengebieten wirken selbst zahlreiche kleine Beben nicht als „Sicherheitsventile", wie vielfach angenommen wird; noch gilt dies allgemein für Vulkanausbrüche, die im Gegenteil die tektonischen Spannungen nahe der Erdoberfläche erhöhen können.

Großbeben sind meist an Hauptwerfungen gebunden, die Schwächezonen innerhalb widerstandsfähiger tektonischer Einheiten sind. In Gebieten, in denen die Kruste im ganzen schwächer ist oder mehr durchschnitten von unbedeutenderen und weniger tiefgehenden Verwerfungen, können nur schwächere Beben erwartet werden. Andererseits können Großbeben nur dort häufig auftreten, wo tektonische Vorgänge schnell genug verlaufen, um erhebliche Spannungen in verhältnismäßig kurzer Zeit zu entwickeln.

Dr. Benioff hat begonnen, die neuen Erdbebenlisten zu benutzen, um auf Grund der zeitlichen Folge von Erdbeben in bestimmten Gebieten und deren Größe die Dynamik von Erdbebenfolgen (einschließlich von Nachstößen) für verschiedene Herdtiefenlagen zu untersuchen. Seine vorläufigen Ergebnisse erwecken den Eindruck, daß jede Folge eine mechanisch verbundene Reihe darstellt, die entweder elastischen oder plastischen Fließvorgängen entspricht oder einer Überlagerung der beiden. Leider ist das Zeitintervall seit 1904, für das allein hinreichende Beobachtungen vorliegen, zu kurz für eine Festlegung der spannungserzeugenden Ereignisse in den verschiedenen Gebieten.

Eingegangen am 17. August 1948.

Literatur.

(1) Z. B. die Karten von Montessus de Ballore. Vgl. A. Sieberg, Erdbebengeographie, Handbuch der Geophysik. **4**, 687 bis 1005, Berlin (1932.) — (2) Vgl. die Karten aller Erdbeben, die im International Seismological Summary, Oxford, bearbeitet wurden und eine starke Häufung der Erdbeben in Europa vortäuschen. Eine kritische Diskussion wurde von E. Tams gegeben: Die Seismizität der Erde, Handbuch der Experimentalphysik, **25**, 2. Teil, 361—437 Leipzig (1931). — (3) An instrumental earthquake magnitude scale, Bull. Seismol.Soc. of America, **23**, 1—32 (1935). — (4) Z.B. Bull. Seismol. Soc. of America, **32**, 163—191 (1942); **35**, 3—12, 57—69 und 117 bis 130 (1945). — (5) Seismicity of the earth, Geol. Soc. of America, Spec. Paper 34 (1941); Supplementary paper, Bull. Geol. Soc. of America, **56**, 603—668 (1945). — (6) Seismicity of the earth and related phenomena, Princeton University Press, im Druck. — (7) Vgl. A. Born, Handbuch der Geophysik, **2**, Fig. 306, Berlin (1933). — (8) Chapman und Mitarbeiter, Royal Soc. London, Philos. Transact. (A) **229**, 427—460 (1930); Proc. (A) **165**, 55—56 (1938). — (9) Die Orogentheorie, Berlin (1933). — (10) Gutenberg, Bull. Seismolog. Soc. of America, **38**, 121 (1948).

Einfache Grundvorgänge in der tierischen Entwicklung II.

Über die Entstehung von Differenzierungsmustern.

Von Karl Henke, Göttingen.

(Fortsetzung.)

C. Feldgliederungsmuster.

Experimentelle Untersuchungen über die Entwicklung der Feldgliederungsmuster haben gezeigt, daß den einzelnen Musterarten jeweils bestimmte Determinationsfelder zugrunde liegen. Im folgenden sollen zunächst die allgemeinen Eigenschaften dieser Determinationsfelder und die Frage ihrer Entstehung betrachtet werden. Weiterhin werden Versuchsergebnisse geschildert, die einen Einblick in die verschiedenen Formen der Zonenbildung bei den Feldgliederungsmustern gewähren. Schließlich sind die Bedingungen zu untersuchen, von denen die Begrenzung der einzelnen Determinationsfelder abhängt.

1. Die Determinationsfelder der Feldgliederungsmuster.

Schon aus dem früher, S. 180, geschilderten Verhalten der *Symmetriebinden* und des *Schattens* von Lymantria nach Operationen an der jungen Puppe läßt sich die Folgerung ziehen, daß mindestens diese beiden Systeme der Querbindenzeichnung *nicht nur für die formale Betrachtung, sondern nach ihrer Entstehung Feldgrenzenmuster* darstellen (Fig. 3). Die im Experiment auftretenden Variationen des Bindenverlaufs sind durchweg von der Art, daß die Abgrenzung bestimmter Musterfelder, des Zentralfeldes bzw. des Schattenfeldes, gegenüber ihrer Umgebung erhalten bleibt oder durch das Auftreten von Verbindungen zwischen normalerweise getrennten Musterteilen sogar noch deutlicher als im unveränderten Muster zur Geltung kommt. Daß auch der *Außenfeldrand als Feldgrenzenmuster* entsteht, läßt sich aus dem Versuchsmaterial für *Lymantria* nicht beweisen, ergibt sich aber aus anderen Versuchen (5) mit der Saturnide *Antheraea pernyi*, bei der auch das Außenfeldrandmuster noch auf Operationen an der jungen Puppe reagiert. Wie die Reihe der Schemata am unteren Rand der Fig. 3 andeutet, beruht also die Determination des Umfeldrandmusters, des Symmetriesystems und des Schattens auf der *von außen nach innen fortschreitenden Festlegung der Grenzen mehrerer ineinanderliegenden Musterfelder von abnehmender Größe.*

Entsprechend ihrer Tendenz, allseitige Umgrenzungen bestimmter Musterfelder auszubilden, zeigen manche Feldgliederungsmuster schon im Normalzustand einen ausgesprochen zentrischen Bau. Ganz allgemein gilt dies für die mannigfachen, aus mehreren konzentrischen Zonen zusammengesetzten *Ozellen* der Schmetterlinge. Für den sichel- bis halbmondförmig gestreckten *Discoidaladerozellus* von *Philosamia* (Fig. 4a, b) ist auch der experimentelle Nachweis geführt, daß er ebenso wie die bisher betrachteten Feldgliederungsmuster im Umkreis der Flügelmitte *nicht nur im fertigen Normalzustand, sondern nach seiner Entstehungsweise ein zentrisches Muster* darstellt. Werden in dem Flügelgebiet, in dem er zur Ausbildung kommt, auf frühen Puppenstadien Einschnitte quer zu der Richtung seiner Längserstreckung angebracht, so entstehen später mehrere mehr oder weniger vollständig voneinander getrennte, jeweils mit einem eigenen Zentrum ausgestattete Teilozellen. Bei der Augenzeichnung auf dem Hinterflügel der Sphingide *Smerinthus ocellata* erhielt Magnussen (15) ähnliche Resultate.

Einen wesentlichen Einblick in die bei der Determination der zentrischen Querbindenmuster ablaufenden Vorgänge gewährten die Untersuchungen von Kühn und v. Engelhardt (10) am *Symmetriesystem* der Mehlmotte. Die Symmetriebinden sind hier reicher ausgestaltet als bei *Lymantria*, sie bestehen jeweils aus einer Mittelzone und zwei dunklen Begleitzonen (Fig. 5a). Kühn und v. Engelhardt konnten nun unter den mannigfachen Variationen des Querbindenmusters, die nach Anbringung kleiner Brenndefekte am jungen Puppenflügel auftraten, zwei Typen unterscheiden, von denen der erste gesetzmäßig früher ausgelöst wird als der zweite. Beim *I. Reaktionstypus* ändert sich der Bindenverlauf nur in der unmittelbaren Umgebung eines im Bereich des Symmetriesystems angebrachten Defektes, und zwar so,

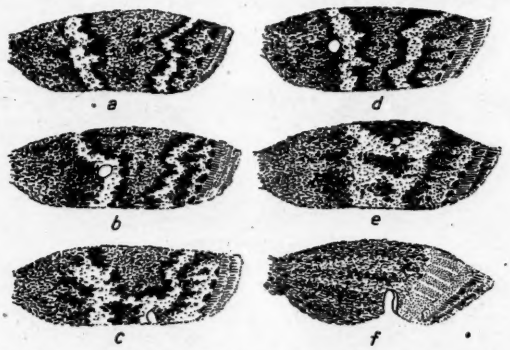


Fig. 5. Ausgefärbte Puppenflügel von *Ephestia kühniella*. *a* normal; *b*, *c* Reaktionstypus I des Symmetriesystems nach frühzeitiger, *d*, *e* Reaktionstypus II nach etwas späterer Anbringung kleiner Brenndefekte am jungen Puppenflügel. *f* vollständige Unterdrückung des Symmetriefeldes im Oberseitenmuster. Nach Kühn und v. Engelhardt (10).

daß die weiße Mittelzone sich ihm auf seiner dem Zentralfeld zugekehrten Seite eng anschmiegt. Die innere Begleitzone folgt ihr in ihrem Verlauf, so daß das Verhältnis zwischen diesen beiden Musterteilen dasselbe bleibt wie im Normalfall (Fig. 5b, c). Das Verhalten der äußeren Begleitzone soll erst später erörtert werden. Außerhalb des normalen Bereiches des Symmetriesystems gesetzte Defekte haben auf dieser Altersstufe keinen Einfluß auf seine Ausgestaltung. Gegenüber dieser örtlich beschränkten Operationswirkung sind beim *II. Reaktionstypus* die Symmetriebinden im ganzen in wechselndem Ausmaß nach der Flügelmitte zu verschoben, gleichgültig, wo auf dem Flügel der Defekt gesetzt wurde (Fig. 5d, e). Die beiden unterschiedlichen Reaktionen erklären sich dadurch, daß *der von den äußeren Grenzen der Mittelzonen umfaßte Bereich, das Symmetriefeld des Musters, durch ein Determinationsfeld bestimmt wird, das sich in der Zeit der Auslösbarkeit des II. Reaktionstypus auf dem Flügel ausbreitet.* Dieser Vorgang wird durch einen während seines Ablaufs an beliebiger Stelle des Flügels gesetzten Defekt abgebrochen, so daß das jeweils erreichte Stadium später im Muster abgebildet erscheint. Wird dagegen die Operation schon früher ausgeführt, so kann ihre allgemeine Hemmungswirkung bis zum Einsetzen des Ausbrei-

tungsvorganges abklingen, und die Defektstelle wirkt nun nur noch als örtliche Schranke, an die sich das Determinationsfeld des Symmetriesystems unmittelbar heranschiebt.

Die später ausgeführten Versuche mit *Antheraea* (Fig. 6, 7) haben gezeigt, daß hier außer dem Determinationsfeld, das die dunklen Grenzbinden des Symmetriesystems festlegt, mindestens noch *zwei weitere, das Außenfeldrandmuster bestimmende Determinationsfelder* sich ganz entsprechend verhalten (5). Ein Unterschied besteht nur insofern, als die Hemmungswirkung der Operation, die den II. Reaktionstypus auslöst, nicht wie bei der sehr viel kleineren Mehlmotte den ganzen Flügel, sondern nur den weiteren Umkreis der Operationsstelle betrifft. Das Außenfeldrandmuster besteht auf der Oberseite der Flügel von *Antheraea* aus einer weißen und einer dunklen Binde, die sich in einer aus hellen und dunklen Schuppen gemischten Zone teilweise überlagern. Das Determinationsfeld des weißen Außenfeldrandes erreicht bei der jungen Puppe als erstes seine endgültige Ausdehnung, unmittelbar danach das nicht ganz so weit vordringende des dunklen Außenfeldrandes; ungefähr einen Tag später folgt das Determinationsfeld der Symmetriebinden (Fig. 8). Der Schatten ist bei *Antheraea* wegen seiner wechselnden und meist schwachen Ausbildung weniger zur Analyse geeignet. Es ist daher noch nicht gesichert, aber immerhin nicht unwahrscheinlich, daß auch er die beiden verschiedenen Reaktionstypen aufweisen kann, die auf eine in der Zeit fortschreitende Ausbreitung des zugehörigen Determinationsfeldes schließen lassen (Fig. 7a, c). Bei *Lymantria* wird er, wie schon oben gezeigt wurde, als letztes Glied der Querbindenzeichnung determiniert, und für die Geometride *Ptychopoda seriata* konnten Kühn und v. Engelhardt (16) aus Modifikationsexperimenten dieselbe Folgerung ziehen. Aus den Defektversuchen mit *Antheraea* geht hervor, daß er hier entweder gleichwertig mit dem Symmetriesystem oder ebenfalls nach ihm determiniert wird. *Im ganzen genommen, breiten sich also die verschiedenen ineinanderliegenden Determinationsfelder in einer gesetzmäßigen, von den größeren zu den kleineren Feldern fortschreitenden Reihenfolge aus.* Mit dem Abschluß eines solchen Ausbreitungsvorganges ist jeweils der Ort einer Querbinde bestimmt; dagegen kann ihre Stärke, wie aus verschiedenen Versuchsergebnissen hervorgeht, noch eine Zeitlang beeinflußbar sein. Inwieweit auch andere Feldgliederungsmuster, etwa die mannigfachen ungeränderten Musterfelder der Schmetterlinge, die innerhalb der Flügelfläche parallel zum Außenrand verlaufenden Randlinien oder auch die typischen Ozellenzeichnungen durch in der Zeit sich ausbreitende Determinationsfelder festgelegt werden, ist noch nicht bekannt.

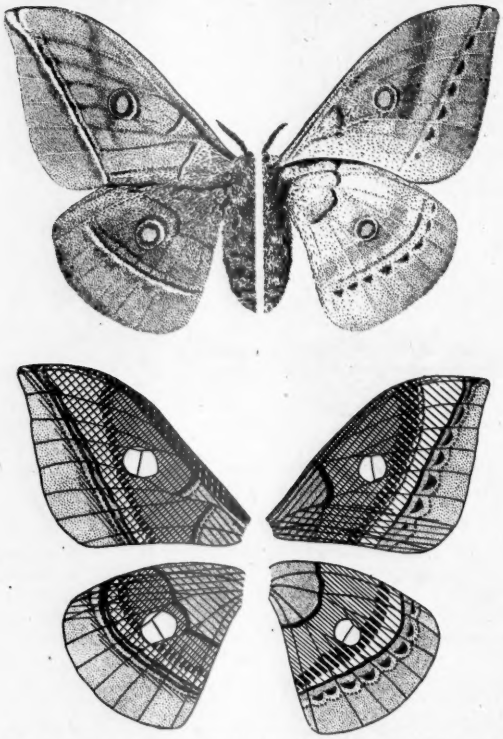


Fig. 6. *Antheraea, pernyi* Guér. (Saturn). Links Oberseite, rechts Unterseite. Zur Erläuterung der Signaturen im Schema vgl. Fig. 2a. Von den beiden Umfeldrandmustern bei *Antheraea* ist das dunkle so wie das einfache Umfeldrandmuster in Fig. 2a schematisiert; das Musterfeld des hellen ist durch eine von basal nach distal schräg aufsteigende lockere Schraffierung, die Umgrenzung der zugehörigen weißen Binden durch eine dicke unterbrochene Linie gekennzeichnet. Auf der Unterseite des Hinterflügels bezeichnet diese Linie die distale Grenze des ohne abgesetzte Randbildung annähernd einheitlich ausgebildeten, bis zur Flügelwurzel reichenden hellen Umfeldrandmusters. Die distal an das helle Umfeldrandmuster anschließende Zone rosa gefärbter Schuppen ist durch eine von basal nach distal schräg aufsteigende dichte Schraffierung markiert. Weitere in Fig. 2a nicht vorkommende Signaturen bezeichnen hier nicht erörterte Musterteile (Ozellus, Vorder- und Hinterrandfelder). Nach Henke (5).

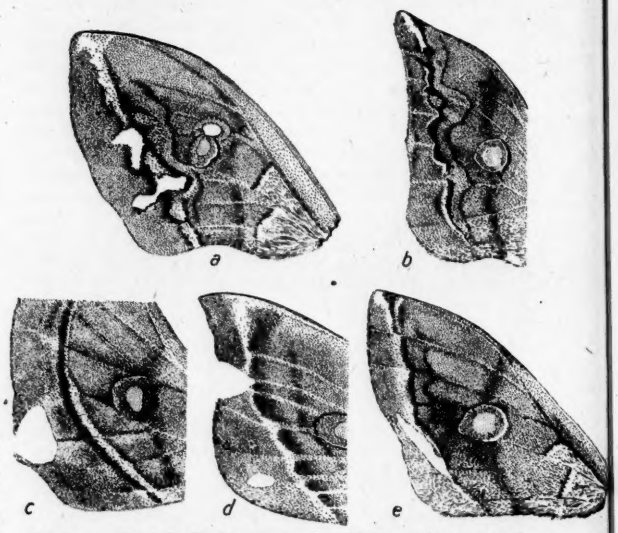


Fig. 7. *a—e* Typische Reaktionen des Querbindenmusters von *Antheraea* nach Operationen an aufeinanderfolgenden Entwicklungsstadien der jungen Puppe. Reaktionstypus des weißen Außenfeldrandes bei *a*: I, bei *b*: Grenzfall zwischen I und II, bei *c*, *d*: II, bei *e*: Mosaikentwicklung; des dunklen Außenfeldrandes bei *a*, *b*: I, bei *c*, *d*: II, bei *e*: Mosaikentwicklung; der Distalbinde bei *a*, *b*: I, bei *c*: II, vielleicht in Abhängigkeit vom dunklen Außenfeldrand, bei *d*, *e*: II; des Schattens bei *a*: I?, bei *c*: II? Nach Henke (5).

Zwischen je zwei nacheinander sich ausbreitenden Determinationsfeldern läßt sich manchmal eine bestimmte Beziehung feststellen, und zwar derart, daß die Ausdehnung des kleineren durch die des größeren begrenzt wird. Ein solches Verhältnis besteht offenbar zwischen dem dunklen Außenfeldrand und der Distalbinde von *Antheraea*. Es wird erkennbar, wenn der Außenfeldrand infolge eines den normalen Ort der Distalbinde berührenden Defektes entsprechend dem II. Reaktionstypus in basaler Richtung verschoben ist. Die Distalbinde zeigt dann nämlich niemals den I. Reaktionstypus, bei dem sie sich dem Defekt in

einem engen Bogen anschmiegen würde, sondern sie verbleibt stets basal vom Außenfeldrand. Hätte sie die Möglichkeit, bis an den dunklen Außenfeldrand oder gar über ihn hinaus vorzudringen, so wären nach den zeitlichen Verhältnissen bei der Musterdetermination auch jene tatsächlich nicht verwirklichten Fälle zu erwarten. Offenbar wird also die Ausbreitung des Determinationsfeldes für das Symmetriesystem in einem konstanten geringen Abstand

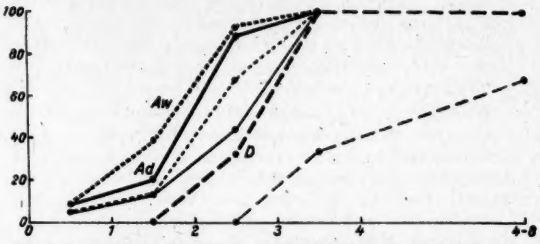


Fig. 8. Prozentuale Häufigkeit der Fälle mit Mosaikentwicklung der Querbinden auf dem Vorderflügel von *Antheraea* nach Anbringung von Brenndefekten bei jungen Puppen verschiedenen Alters. Abszisse: Puppenalter zur Zeit der Operation in Tagen. Die dick gezeichneten Kurven gelten für das Oberseiten-, die dünn gezeichneten für das Unterseitenmuster. *Ad* dunkler, *Aw* weißer Außenfeldrand; *D* Distalbinde. Nach Henke (5).

vom Außenfeldrand aufgehalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der dem II. Reaktionstypus entsprechende Verlauf der Distalbinde bei dem Flügel Fig. 7c auf diese Weise bedingt ist, da der Binde die sonst für diesen Typus charakteristische Verbreiterung fehlt (vgl. Fig. 7d, e). Andererseits kann das Schattenfeld bei *Antheraea* und ebenso auch bei *Lymantria* zwar bis zum Rand des Zentralfeldes reichen, wie es auf der Basalseite des normalen Musters ja bei den meisten Schmetterlingen der Fall ist (Fig. 2a, b), aber nicht darüber hinaus, so daß der Schatten niemals eine Symmetriebinde überschneidet (vgl. Fig. 7e).

Zwischen dem weißen und dem dunklen Außenfeldrand von *Antheraea* besteht aber ein solches Verhältnis nicht. Wenn die beiden Binden auf einen frühzeitig gesetzten Defekt nach dem I. Typus reagieren, so weicht der weiße Außenfeldrand vor dem Defekt häufig etwas weiter aus als der dunkle, so daß er von diesem letzten überschnitten wird. Bei dem Flügel Fig. 7a zeigt sich dies Verhalten des Außenfeldrandmusters besonders deutlich gegenüber dem Defekt im hinteren Flügelteil. In solchen Fällen hat sich, anders als im Normalfall, das Determinationsfeld des dunklen Außenfeldrandes weiter als das des weißen ausgedehnt. Die Begrenzung der kleineren Determinationsfelder durch die größeren besteht also hier nur zwischen gleichfarbigen Mustern, doch gilt dieser Satz wohl nicht allgemein.

Eine Beziehung zwischen Symmetriesystem und Schattenmuster hinsichtlich der Ausbreitung ihrer Determinationsfelder spricht sich auch in ihrer Abhängigkeit von bestimmten *Genen* aus. So verändert bei *Lymantria* (17) und ähnlich auch bei *Ptychopoda* (16) eine bestimmte Mutation jeweils gleichzeitig die Lage der Querbinden beider Systeme (Fig. 9 a, c, d). Bei *Lymantria*, die von den beiden Arten allein einen Umfeldrand besitzt, wird dagegen dies Muster von der Mutation nicht beeinflußt.

Die Begrenzung des Symmetrie- und des Schattenmusters auf dem Flügel durch das jeweils nächstgrößere Musterfeld wird später noch einmal zur Sprache kommen. Zunächst ist zu schließen, daß *bestimmte Musterzentren nur im Determinationsbereich bestimmter anderer Systeme auftreten können.* Offenbar erscheinen in demselben Flügelgebiet zu verschiedenen Zeiten Determinationszentren verschiedener Zeichnungssysteme, oder dasselbe Zentrum bildet nacheinander eine Reihe verschiedener Determinationsfelder aus.

Der Ort, an dem das Ausbreitungszentrum eines Querbindenmusters oder das Determinationsfeld eines Ozellus auftritt, steht manchmal in Beziehung zu bestimmten Strukturen. So liegt auf den einzelnen Abdominalsegmenten von *Philosamia* vorwärts der Mitte im Bereich jedes der fünf Längsmuskelbänder ein Zentrum für die Ausbildung des dreizonigen Bindenmusters, das hier ebenso wie ein Teil der Flügelzeichnung dem zentralen Symmetriesystem angehört (vgl. Fig. 11). Rückzugsgebiete für stark verkleinerte Muster aus der Gruppe sich überlagernder Querbindensysteme im Umkreis der Flügelmitte liegen bald im Gebiet der Discoidalquerader, bald am vorderen und am hinteren Flügelrand (Fig. 3, 9).

Im letzten Fall kann freilich der Eindruck, daß die Musterbildung ihren Ausgang von den Flügelrändern nimmt, auch dadurch vorgetäuscht sein, daß ein einheitliches Musterfeld von der Unterseite um die Flügelränder herum auf die Oberseite übergreift. Bei *Philosamia* ist ein solcher Zusammenhang zwischen Ober- und Unterseitenmuster sicher festzustellen (18), und nach bestimmten Befunden von Kühn und v. Engelhardt (10) ist es nicht unwahrscheinlich, daß bei der Mehlmotte, deren Unterseitenmuster nur in Spuren erkennbar ist, ein einzelnes auf der Unterseite gelegenes Zentrum für die beiden oberseits nachweisbaren Rückzugsgebiete des Symmetriesystems am Vorder- und Hinterrand verantwortlich ist. Trifft dies zu, so bleibt die Beziehung der Flügelränder zu der Zentrenbildung für die Querbindenzeichnung auch in diesem Fall ungewiß. Bei *Antheraea* scheint das Querbindenmuster von einem zwar dicht am Vorderrand, aber doch innerhalb der Flügelfläche gelegenen Zentrum auszugehen. Im einzelnen ergeben sich hier, wie auch aus der Erörterung von Lemche (12) hervorgeht, mannigfache Unterschiede.

Jedenfalls bildet aber der Ort der *Discoidalquerader* nicht nur vielfach ein Rückzugsgebiet für einzelne, infolge starker Verkleinerung frei innerhalb der Flügelfläche liegende Musterfelder, sondern vergleichend-morphologische Untersuchungen zeigen auch, daß diese Region einen *bevorzugten Musterfeldort* bildet, an dem verschiedenartige, bald Querbinden-, bald Ozellenzeichnungen zeigende Musterfelder sich gegenseitig vertreten oder auch nebeneinander aus-

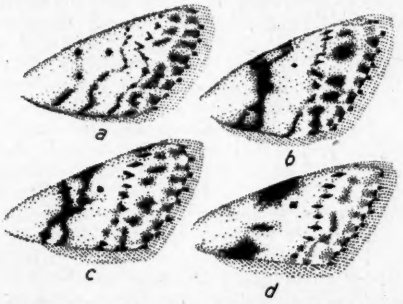


Fig. 9. *Ptychopoda seriata* Schrk. (Geom.). *a* normmal, *b* Hitzemodifikation, *c*, *d* verschiedene Ausprägungsgrade der Mutation *Ur*. Nach Kühn und v. Engelhardt (16).

gebildet sein können (Fig. 2c). Bei *Philosamia* bleibt ein bestimmtes Lageverhältnis des Discoidaladerozellus zum Geäder der Flügelmitte auch dann erhalten, wenn das Aderbild durch operative Eingriffe stark verändert wird. Diese Tatsachen lassen auf *bestimmte, für Struktur- und Farbmusterbildung gleicherweise maßgebende örtliche Bedingungen* schließen, aus denen die Determinationsfelder oder -zentren verschiedener Zeichnungssysteme hervorgehen können.

Bei mehrkernigen Feldgrenzenmustern wie dem zentralen Symmetriesystem, dem Hohlbindensystem der Nymphaliden oder dem Makelsystem der Noctuiden kann sich jeweils höchstens einer der Kerne an die durch die Bildung der Discoidalader ausgezeichnete Region des Geäders anlehnen. Die übrigen können dann an Flügelstellen liegen, die in anderer Weise, z. B. als Wurzel- oder Randgebiet, ausgezeichnet sind,

so daß auf einen Zusammenhang der verschiedenen Zentren eines und desselben Zeichnungssystems mit verschiedenartigen Strukturbildungen geschlossen werden muß (Fig. 17d, e; 18b). Andererseits kann aber auch wie bei den vielkernigen Symmetriesystemen mancher Tortriciden und Tineiden *ein Teil der Zentren an bestimmte Strukturen gebunden* sein, während *die übrigen anscheinend wenigstens im fertigen Zustand völlig neutrale Flächenteile besetzen* (Fig. 18c). Ähnlich verhalten sich auch die bei Saturniden in der mittleren Flügelregion vorkommenden vielgliedrigen Ozellenmuster.

In derartigen Fällen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die *primäre Musterbildung* wenigstens für die Mehrzahl der Kerne unmittelbar und ausschließlich zur Ausbildung des Farbmusterzentrums führt. Wo ein fester Zusammenhang zwischen Strukturentwicklung und Musterzentrenbildung besteht, kann vielleicht eine bestimmte Struktur als *vorgebildeter Musterfeldort* wirken, an den sich das erst später auftretende Zentrum anschließt. Vielfach mag das bestehende Verhältnis aber auch ein Ausdruck dafür sein, daß bestimmte im Lauf der Entwicklung ohne unmittelbare Beziehung zu der schon vorhandenen Struktur neu entstehende örtliche Bedingungen, die in der Ausbildung des Farbmusters als Zentren oder Musterfelder bestimmter Zeichnungssysteme erscheinen, zugleich an dem Auftreten neuer oder an der fortschreitenden Ausgestaltung schon vorhandener Strukturen mitwirken. Die Bildung der Farbmusterzentren erscheint dann auch hier nicht als abhängiger Prozeß, sondern beruht auf einem primären Musterbildungsvorgang.

Der erste Schritt zur *experimentellen Analyse der primären Musterbildung* bei der Entstehung der Musterfelder oder ihrer Zentren ist die Festlegung des *Zeitpunktes*, zu dem sie eintritt. Die Operationsversuche mit *Philosamia* haben gezeigt, daß die Ausbildung des Discoidaladerozellus mit der Entfernung bestimmter Flügelgebiete bei der erwachsenen Raupe völlig unterdrückt werden kann, während andere Musterteile mehr oder weniger normal ausdifferenziert werden. Bei *Antheraea* hatten gewisse Operationen auf der gleichen Entwicklungsstufe den Ausfall des gesamten Symmetriesystems und des Mittelschattens, nicht aber des Umfeldrandmusters zur Folge. Hieraus ist zu schließen, daß die Ausbildung der unterdrückten Zeichnungssysteme auf diesem Stadium bereits in einer bestimmten Region in nicht mehr ersetzbarer Form vorbereitet ist. Ihre im Versuch ausschaltbaren „Anlagen" müssen freilich nicht notwendig schon den Charakter spezifischer Determinationszentren haben, die den besonderen Charakter einzelner Zeichnungssysteme bedingen, sondern es kann sich um in dieser Hinsicht noch unspezifische, im Fall des Ozellus und der anderen im Umkreis der Discoidalader lokalisierten Systeme vielleicht mit dem herrschenden Zustand des Geäders oder der Vorbereitung seines Umbaus in den Imaginalzustand zusammenhängende örtliche Bedingungen handeln, an deren Ort später die spezifischen Determinationszentren der verschiedenen Systeme auftreten. Da aber dieser Ort schon bei der erwachsenen Raupe festgelegt ist, hat jedenfalls die primäre Musterbildung schon vorher stattgefunden.

Die Frage nach dem Mechanimus dieses Vorgangs soll später erörtert werden. Hinsichtlich der Ausgestaltung der Feldgliederrungsmuster sind zunächst die Formen der Zonenbildung bei den einzelnen Zeichnungssystemen zu betrachten, sodann die Bedingungen für die Begrenzung der Determinationsfelder, von denen die Lokalisation der Grenzbindenmuster abhängt.

2. *Die Zonenbildung in den Feldgliederungsmustern.*

Die an der Peripherie eines Determinationsfeldes auftretende Bindenzeichnung könnte grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen zustandekommen, entweder allein unter dem Einfluß der Entwicklungsfaktoren, welche das Determinationsfeld gegenüber einer indifferenten Umgebung auszeichnen, oder durch ein Zusammenwirken der verschiedenen beiderseits der Feldgrenze herrschenden Bedingungen. Um den Unterschied mit eigenen und ausdrücklich nur in entwicklungsphysiologischem Sinn benutzten Ausdrücken kurz zu bezeichnen, kann man im ersten Fall von *Randbildungsmustern*, im zweiten von *Grenzbildungsmustern* sprechen.

Wie oben S. 203 geschildert, tritt die weiße Mittelzone in den Symmetriebinden der Mehlmotte im Fall des Reaktionstypus I unmittelbar an eine im Bereich des Determinationsfeldes für das Symmetriesystem liegende Defektstelle heran, sei es nun unbeschupptes oder abgetötetes Gewebe oder sogar ein Loch in der Flügelfläche (Fig. 5b, c). Bei dem Stachelbeerspanner *Abraxas grossulariata* kann sich nach Kühn und v. Engelhardt (19) der Mittelschatten, bei *Antheraea* der dunkle (Fig. 7a) und auch der weiße Umfeldrand ganz entsprechend verhalten. *In all diesen Fällen muß die untersuchte Farbzone an der Peripherie des Determinationsfeldes ein Randbildungsmuster darstellen, denn sie kann ohne Mitwirkung einer in der Umgebung des Feldes herrschenden spezifischen Bedingung entstehen.* Von derartigen Randbildungsmustern soll hier zunächst die Rede sein.

Die Fähigkeit eines Determinationsfeldes zur Ausbildung eines Randbildungsmusters wird nur unter der Bedingung realisiert, daß es eine durch die Breite seiner Randbildung bestimmte Mindestgröße erreicht. Bleibt es auf einer früheren Stufe der Ausbildung stehen, so tritt nicht etwa eine entsprechende Verschmälerung des Randes, sondern eine Verarmung des Musters ein, und zwar in der Weise, daß lediglich ein homogenes Musterfeld in der Farbe der Randzone erscheint. Dies Verhalten entspricht der bei verkleinerten Mustern vielfach bestätigten *Verarmungsregel*, nach der bei einem unvollständig ausgebildeten Muster die inneren Teile vor den äußeren ausfallen. Als Beispiel kann das Schattenmuster von *Lymantria* oder *Ptychopoda* dienen, das manchmal an experimentell behandelten oder unter der Wirkung einer Mutation von der Norm abweichenden Flügeln kleine einförmig dunkle Felder distal der Auftreffstellen der Proximalbinde auf die Flügelränder bildet (Fig. 9d). In anderen Fällen liegen ganz entsprechend verarmte Muster frei innerhalb der Flügelfläche.

Wird ein Randmuster ausgebildet, so kann man fragen, welcher Art die innerhalb des Determinationsfeldes ablaufenden Vorgänge sind, die zu der *Gliederung des Musterfeldes in eine Randzone und einen von ihr umfaßten Bereich von anderer Differenzierung, ein Infeld* führen. Die Untersuchung des *Weißmusters von Antheraea* zeigt nun, daß hier nebeneinander *zwei verschiedene Arten von Randbildungen* vorkommen, die offenbar auf ganz verschiedenen Mechanismen beruhen.

Auf der Unterseite des Hinterflügels erscheint das Weißmuster als zusammenhängendes Feld (Fig. 6). Es bildet eine Bestäubung von mehr oder weniger verstreut stehenden weißen Schuppen, die sich an den dunklen Zeichnungselementen im Bereich des Musterfeldes, außerdem aber besonders in seinem Außenteil verdichtet und hier allmählich in den weißen Außenfeldrand übergeht. Auf der Unterseite des Vorderflügels verschwindet das Weiß im basalen Flügelteil, während es nach außen zu an Dichte und Intensität

zuzunehmen scheint, und auf der Oberseite beider Flügel hebt sich der weiße Außenfeldrand als einigermaßen scharf gezeichnete und gleichförmig weiße Binde auf einem auch auf seiner Basalseite von weißen Schuppen freien Untergrund ab. Man gewinnt den Eindruck, daß sich hier verschiedene Stufen eines Prozesses abzeichnen, bei dem ein die weiße Schuppenfarbe bedingender, ursprünglich über den ganzen Bereich des Determinationsfeldes verteilter Entwicklungsfaktor schrittweise am Feldrand, auf der Unterseite des Hinterflügels außerdem an den dunklen Musterteilen innerhalb des Feldes angesammelt wird. Die Form, die das Weißmuster nach Operationen an der jungen Puppe im Fall des II. Reaktionstypus annimmt, bestätigt nun diesen Eindruck. Es unterscheidet sich dann nämlich auf beiden Seiten des Vorderflügels von dem normalen Muster viel weniger durch die Verschiebung seiner distalen Grenze in basaler Richtung, als durch eine Verbreiterung und Auflockerung der Weißzone (Fig. 7c). Wenn die Verkleinerung des Musterfeldes auf der Unterbrechung der Ausbreitung des Determinationsfeldes durch eine Schockwirkung der Operation beruht, ist dasselbe auch für die Verbreiterung und Auflockerung der Randbinde anzunehmen. Offenbar kommt also die Bindenbildung in diesem Fall dadurch zustande, daß *die für die weiße Schuppenfarbe maßgeblichen Entwicklungsfaktoren während der Ausbreitung des Determinationsfeldes sich in seinem Innern schneller vorwärts bewegen als an der Peripherie und dadurch an seinem distalen Rand angereichert werden.* Eine auf diesem Wege der Randbildung entstehende Binde kann man als *Anreicherungsrand* bezeichnen. Auch die Randzonen des dunklen Umfeldmusters (Fig. 7d) und des Symmetriesystems von *Antheraea* (Fig. 7d, e) zeigen bei dem II. Reaktionstypus eine mehr oder weniger starke Verbreiterung und eine Auflockerung auf ihrer dem Inneren des Determinationsfeldes zugekehrten Seite. Hier und in vielen anderen Fällen, in denen eine einfache Randzone sich ähnlich verhält, dürften gleichfalls Anreicherungsränder vorliegen. Die Ausbildung des Weißmusters auf der Unterseite des Hinterflügels sowie auch gewisse Experimentalergebnisse lassen schließen, daß die Ansammlung der spezifischen Entwicklungsfaktoren eines Determinationsfeldes unter Umständen nicht nur am Rand, sondern auch in bestimmten Zonen im Inneren des Determinationsfeldes stattfinden kann.

Die zweite Art der Randbildung bei dem Weißmuster von Antheraea kommt auf ganz andere Weise zustande. Sie kann im Experiment dadurch hervorgerufen werden, daß der weiße Außenfeldrand auf der Oberseite des Vorderflügels durch einen Operationsreiz zu einer Verschiebung oder Ausdehnung in basaler Richtung veranlaßt wird, durch die er in den Bereich des zentralen Symmetriesystems gerät. In solchen Fällen erscheint das Weißmuster, gleichgültig ob seine Reaktion dem I. oder II. Typus folgt, stets an der Grenze des Symmetriesystems scharf abgeschnitten (Fig. 7b, c). Die basale Grenze des Weißmusters wird jetzt ganz offensichtlich *nicht durch die Struktur seines eigenen Determinationsfeldes bestimmt, sondern durch das Symmetriesystem, das* im Oberseitenmuster — und nur hier — *die besondere Eigenschaft hat, in seinem Bereich die Wirkung der Entwicklungsfaktoren für Weiß zu unterdrücken.* Das Determinationsfeld des dunklen Umfeldrandmusters hat diese Fähigkeit nicht, daher können die beiden Außenfeldränder sich in einer aus dunklen und hellen Schuppen gemischten Zone überlagern. Neben der dunklen Distalbinde dagegen erscheint die weiße Zone jetzt als der von dem Determinationsfeld des Symmetriesystems ausgesparte Rand des Weißmusters. Eine durch diese Art der Randbildung bedingte Farbzone ist als *Aussparungsrand* zu bezeichnen.

Wenn es zutrifft, daß die dunklen Symmetriebinden Anreicherungsränder darstellen, so kommt das im Experiment auftretende, von dem stehengebliebenen Weiß des Außenfeldrandes und der dunklen Distalbinde gebildete *zweizonige Muster*, wie es etwa Fig. 7c zeigt, durch das *Zusammenwirken zweier verschiedener Randbildungsmechanismen* zustande. Die innere dunkle Zone entsteht als Anreicherungsrand, die äußere weiße Zone dagegen als Aussparungsrand, der freilich in diesem Fall zugleich einen Teil eines ebenfalls als Anreicherungsrand angelegten Musterteils bildet. Dies letzte läßt sich aber im Oberseitenmuster von *Antheraea* nur feststellen, weil das Symmetriefeld sich im Normalfall nicht bis in seinen Bereich erstreckt.

Am Ort der Proximalbinde erscheint auf der Oberseite des Vorderflügels von *Antheraea* normalerweise eine Querbinde, die aus einer inneren dunklen und einer äußeren — der Flügelwurzel zugekehrten — weißen Zone besteht (Fig. 6). Dies Muster entsteht offenbar auf ähnliche Weise wie die experimentell erzeugten zweizonigen Distalbinden, doch besteht ein Unterschied insofern, als die Weißzone hier wahrscheinlich nicht an der Peripherie, sondern im Innern des Determinationsfeldes für das Weißmuster auftritt, entsprechend der für die Unterseite des Hinterflügels bereits bemerkten Fähigkeit seiner Entwicklungsfaktoren, sich auch innerhalb ihres Determinationsfeldes in bestimmten Zonen anzusammeln. Es ist interessant zu verfolgen, wie im normalen Muster auf der Vorderflügeloberseite von *Antheraea* eine *Scheinsymmetrie*, d. h. eine nicht durch gleichartige Vorgänge an den einander gegenüberliegenden Rändern eines Determinationsfeldes bedingte Symmetrie zwischen dieser zweizonigen Proximalbinde und dem Außenfeldrandmuster zustandekommt, weil der echte Symmetriepartner der dunklen Proximalbinde, die Distalbinde, stark abgeschwächt ist und keine Weißzone führt, während andererseits die beiden Außenfeldränder ein den beiden Zonen der Proximalbinde äußerlich ähnliches, dabei aber ganz anders wie sie entstehendes Muster bilden.

Auf Grund der Vorstellungen, die sich aus dem Zusammenwirken der dunklen Symmetriezeichnung und des Weißmusters von *Antheraea* bei der Ausbildung zweizoniger Bindemuster ergeben, läßt sich auch die *Entstehung des aus Mittelzone und innerer Begleitzone bestehenden Anteils der dreizonigen Symmetriebinden* bei der Mehlmotte (Fig. 5) und anderer ähnlich gebauter zweizoniger Bindenmuster als *Kombination einer Aussparungs- und einer Anreicherungsrandbildung* auffassen. Man hat dann auch hier mit *zwei verschiedenen Determinationsfeldern* zu rechnen, von denen das erste sich über den gesamten Bereich des Symmetriefeldes ausdehnt und den indifferenten Grundzustand des Epithels im Sinn einer Ausbildung von Schuppen in der Farbe der Mittelzone verändert, während das zweite, das Infeldmuster bedingende, die inneren Teile des ersten überlagert, dessen Wirkungen in seinem Bereich aufhebt oder abändert und sich seinerseits durch Randanreicherung der für die Farbe seiner Randzone maßgebenden Faktoren in die innere Begleitzone und das Zentralfeld gliedert. Die Ausdehnung, die das Infeld erreichen kann, würde dabei in ähnlicher Weise durch das Symmetriefeld beschränkt, wie die des Determinationsfeldes für das Symmetriesystem von *Antheraea* durch das dunkle Umfeldrandmuster, indem es sich der Peripherie des Symmetriefeldes nur bis auf einen gewissen, der Breite der Mittelzone entsprechenden Mindestabstand annähern kann.

Im Unterschied zu dem Determinationsfeld für Weiß bei *Antheraea* muß dann aber einem allein für die Farbe der Mittelzone maßgeblichen wenigstens in den bisher analysierten Fällen die Fähigkeit zur Ausbildung eines Anreicherungsrandes fehlen, da sie auch dann nicht hervortritt, wenn das Infeld infolge einer Operation ganz ausfällt, während das Symmetriefeld nur verhältnismäßig wenig verkleinert ist. Besonders am Rumpf von *Philosamia* kann auf diese

Weise ein großes, dabei völlig homogenes weißes Feld, also ein ohne entsprechende Verkleinerung verarmtes Muster entstehen. Da auch hier keine Tendenz zur Ausbildung eines Anreicherungsrandes hervortritt, muß wohl gefolgert werden, daß sie überhaupt nicht vorhanden ist. Ein weiterer Unterschied zu den Verhältnissen, die zu der Ausbildung der zweizonigen Symmetriezeichnung von *Antheraea* führen, besteht darin, daß die beiden für die Farbe der Mittelzone und das Infeldmuster angenommenen Determinationsfelder sich mit großer Genauigkeit gleichzeitig auf dem Flügel ausbreiten müssen, da sie auf eine Operation durchweg übereinstimmend entweder nach dem I. oder nach dem II. Typus reagieren. Insofern stehen sie also in engerem Zusammenhang zueinander als zu den übrigen Feldgliederungsmustern. Dabei muß aber das Infeld entweder sich langsamer ausbreiten oder durch einen Operationsreiz rascher angehalten werden, da es bei dem II. Reaktionstypus einen breiteren Rand des Symmetriefeldes ausspart als im normalen Muster (Fig. 5 d, e).

Eine gewisse *Selbständigkeit des Infeldmusters gegenüber dem für die Mittelzone maßgebenden Determinationsfeld* kommt auch in anderen Versuchsergebnissen zum Ausdruck. So wird der Ort eines längere Zeit vor der Ausbreitung der Determinationsfelder am Rumpf von *Philosamia* gesetzten Defektes vielfach noch in die Mittelzone einbezogen, nicht aber in die innere Begleitzone. Hier würde also das Determinationsfeld der Begleitzone vor einer Schranke angehalten, die für das der Mittelzone unwirksam ist. Bestimmte Teile des normalen Rumpfmusters von *Philosamia* sowie die schon berührten Beziehungen zwischen Symmetriesystem und Discoidaladerozellus des Flügels lassen sich ganz entsprechend verstehen. Auf der Dorsalseite des Rumpfes (Fig. 11a) werden bestimmte, zum Teil durch besondere Strukturbildungen des Puppenchitins gekennzeichnete Regionen, auf dem Flügel (Fig. 4c) das Gebiet des Ozellus in das Determinationsfeld der Mittelzone aufgenommen, während das Infeld sich ihnen gegenüber mit seiner charakteristischen Randbildung absetzt.

Wo ein einfaches Randbildungsmuster als Aussparungsrand durch das Zusammenwirken zweier homogener Determinationsfelder von verschiedener Ausdehnung zustandekommt, stellt der im Bereich des kleineren, überlagernden Feldes auftretende Farbton die Resultante aus den Wirkungen der den beteiligten Determinationsfeldern eigenen Entwicklungsfaktoren dar. Gleicht er der Untergrundfarbe, so ist es möglich, daß die Entwicklungsfaktoren des kleineren Feldes die Wirkung des größeren lediglich durch eine antagonistische Wirkung aufheben. Bei den Mustern mit Anreicherungsrand könnte mit der Randbildung ebenfalls im Inneren des Determinationsfeldes der ursprüngliche Zustand des Epithels wiederhergestellt werden, hier aber dadurch, daß die spezifischen Entwicklungsfaktoren des Feldes aus seinem Inneren ganz in die Randzone verlagert werden. In den Fällen, bei denen der Farbton im Inneren eines lediglich von einem Anreicherungsrand umgebenen Musterfeldes vom Untergrund abweicht, kann dagegen entweder nur ein Teil der spezifischen Faktoren des Determinationsfeldes an seinem Rand angesammelt worden sein, oder ihre vorübergehende Anwesenheit hat einen gegenüber dem ursprünglichen veränderten Zustand zurückgelassen. Bei dem Zentralfeld auf der Oberseite von *Antheraea* ist ein ähnlicher Fall offenbar tatsächlich verwirklicht; es gleicht zwar in der Farbe weitgehend dem indifferenten Untergrund, teilt dabei aber mit seiner Randzone die Fähigkeit zur Auslöschung der weißen Schuppenfarbe.

Wenn so mit der *Möglichkeit* zu rechnen ist, *daß ein Determinationsfeld ursprünglich mehrere verschiedene Entwicklungsfaktoren enthält*, so können *mehrzonige Randbildungsmuster* allein nach dem Prinzip der *Aussparungsrandbildung* dadurch zustandekommen, daß die einzelnen Komponenten eines Faktorengemisches bei der Ausbreitung ihres Determinationsfeldes verschieden weit vordringen. Andererseits können sie auch lediglich durch eine in verschiedenem Grade durchgeführte *Randanreicherung* der einzelnen Komponenten entstehen. In beiden Fällen müssen an der Peripherie des Feldes notwendig mehrere Zonen mit verschiedenen Faktorenkombinationen auftreten. Die vielfach aus einer Reihe verschiedenfarbiger Zonen aufgebauten *Ozellen* mancher Schmetterlinge mögen teilweise auf dem einen oder dem andern dieser beiden Wege entstehen. Soweit die Zonenbildung bei derartigen mehrzonigen Mustern auf der Ausbildung verschieden breiter Anreicherungsränder durch die einzelnen in ihrem Determinationsfeld auftretenden Entwicklungsfaktoren beruht, ist es ohne weiteres verständlich, daß auch bei ihnen die *Verarmungsregel* gilt, indem mit zunehmender Verkleinerung des Musters die einzelnen Zonen in einer von innen nach außen fortschreitenden Reihenfolge ausfallen.

Die Annahme verschiedener auf die Schuppenbildungszellen einwirkender Entwicklungsfaktoren zur Deutung eines mehrzonigen Musters ist im Fall der von dem Weißmuster und den dunklen Symmetriebinden von *Antheraea* gemeinsam gebildeten Musterteile schon dadurch begründet, daß hier zu verschiedenen Zeiten sich im Epithel ausbreitende Determinationsfelder für die verschiedenen Farbbildungen vorhanden sind. Wo dies nicht der Fall oder nicht bewiesen ist, muß geprüft werden, inwieweit auch mit der *Annahme nur eines im Determinationsfeld eines bestimmten Zeichnungssystems sich ausbreitenden Entwicklungsfaktors* auszukommen ist. Hier ist der bereits mehrfach erwähnte *Discoidaladerozellus* auf dem Flügel von *Philosamia* von besonderem Interesse (Fig. 4). Er zeigt im Umkreis eines kahlen oder nur mit kleinen Schuppenrudimenten besetzten Zentrums eine weiße und eine gelbe Zone, während der Untergrund des Musters olivgrün gefärbt ist. Die an der Peripherie des Gelb erscheinende schwarze Zone gehört, wie schon erwähnt, dem Infeldmuster an. Da nun die Untergrundschuppen bei Abschluß ihrer Formbildung zunächst weiß erscheinen, sich dann gelb ausfärben und erst zuletzt ihren charakteristischen olivgrünen Farbton annehmen, kann die geschilderte Zonenfolge des eigentlichen Ozellus lediglich eine Stufenfolge abnehmender Entwicklungshemmung der Untergrundschuppen darstellen. *Wenn ein Hemmungsfaktor*, der die Schuppenentwicklung vorzeitig beendet, *ein allseitig vom Zentrum des Ozellus ausgehendes Gefälle abnehmender Wirksamkeit bildet, so muß er notwendig die tatsächlich verwirklichte Zonenfolge bedingen.* Es soll noch geprüft werden, inwieweit diese Arbeitshypothese sich auch in anderen Fällen bewährt. Wo sie zutrifft, läßt sich die *Verarmungsregel* darauf zurückführen, daß bei einem verkleinerten Ozellus die im Normalfall in seinem Zentrum herrschenden hohen Wirksamkeitsstufen nicht erreicht werden.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß auch die beiden sich gleichzeitig ausbreitenden Determinationsfelder, die oben zur Deutung der Mittelzone und der inneren Begleitzone der dreizonigen Symmetriebinden angenommen wurden, sich bei näherer Untersuchung letztlich auf einen zur Bildung eines Anreicherungsrandes befähigten Determinationsfaktor beziehen lassen. Die unterschiedliche Farbe der beiden Zonen würde dann nicht auf einem qualitativen Unterschied der auf die Schuppenbildungszellen einwirkenden Bedingungen, sondern auf einer *umschlagenden Reaktionsweise der Schuppenbildungszellen* beruhen, und zwar entspräche die dunkle Farbe der inneren Begleitzone der schwächeren, das Weiß der Mittelzone der stärkeren Reaktion.

Bei *Philosamia* ist das Weiß in der Mittelzone anders bedingt als im Ozellus, denn es reagiert bei der oben S. 181 erwähnten, durch Operationsreiz auslösbaren Umfärbung der Schuppen gemeinsam mit den übrigen Zonen des Symmetriesystems, während der Ozellus unberührt bleibt. Der dunkle Farbton der Begleitzone kann daher sehr

wohl auf einer Reaktion beruhen, die sich von der zur Ausbildung des Mittelzonenweiß führenden nur dem Grad nach unterscheidet, obgleich er neben dem Weiß im System des eigentlichen Ozellus trotz der auch hier auf ein rein quantitatives Reaktionsgefälle zurückführbaren Zonenfolge nicht auftritt. Der Umschlag in der Reaktion der Schuppenbildner bei der Bildung der Begleit- und der Mittelzone müßte dann aber nicht allein von der Konzentration abhängen, die der fragliche Entwicklungsfaktor im Zuge seiner Randanreicherung an einer bestimmten Flügelstelle erreicht, sondern auch noch von anderen, bisher durch den vorläufigen Ansatz eines eigenen Determinationsfeldes für das Infeld erfaßten Umständen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dürfte die Vorstellung ausreichen, daß die Schwelle für das Auftreten und die für den Umschlag der Reaktion der Schuppenbildungszellen durch verschiedene Bedingungen gesenkt werden können, die im Umkreis einer Operationsstelle oder etwa, in der normalen Entwicklung von *Philosamia*, an der Peripherie des Ozellus und in anderen, die Farbe einer der beiden Randzonen annehmenden Regionen im Bereich des Determinationsfeldes für das Symmetriesystem auftreten. In diesem Zusammenhang ist es vielleicht von Bedeutung, daß die kräftige Pigmentierung der dunklen Zeichnungsschuppen der Mehlmotte vielfach am Apikalende plötzlich abbricht und in reines Weiß übergeht, so daß es scheint, als könnte die eine von zwei gegensinnigen Farbbildungstendenzen, die der Ausbildung der Mittelzone und der dunklen Begleitzone zugrunde liegen, auch innerhalb des einzelnen Schuppenkörpers in die andere umschlagen (vgl. (1) Fig. 2, 3).

Gegenüber den Randbildungsmustern, die allein von den innerhalb eines Determinationsfeldes herrschenden Bedingungen abhängen, *entstehen die Grenzbildungsmuster durch die Wirksamkeit der besonderen Qualitäten zweier aneinander grenzender Felder.* Für einfache Bindenzonen ist eine solche Entstehungsweise bisher nicht nachgewiesen, dagegen können jedenfalls *mehrzonige Binden im ganzen* als Grenzbildungsmuster entstehen, indem *Randbildungen beider Felder sich zu einer zusammengesetzten Binde aneinanderfügen.* Die Versuche von Kühn und v. Engelhardt (10) an der Mehlmotte haben gezeigt, daß in ihren dreizonigen Symmetriebinden nur die Mittelzone und die innere Begleitzone allein unter dem Einfluß des Determinationsfeldes für das Symmetriesystem zustandekommen. Wird der I. Reaktionstypus durch einen Defekt im Inneren des normalen Bereiches des Determinationsfeldes ausgelöst, so kann dieses letzte ihn allseitig umfließen, so daß der Defekt rings von der weißen Mittelzone eingefaßt wird. Die äußere Begleitzone fehlt dann an dieser Stelle ganz. Liegt andererseits der Defekt an der Peripherie des Determinationsfeldes, so wird die äußere Begleitzone nicht unterdrückt, sondern sie umzieht die Operationsstelle an ihrer von dem Determinationsfeld abgekehrten Seite (Fig. 5 b, c). Beim II. Reaktionstypus dehnt sie sich in den normalen Bereich des Symmetriefeldes hinein bis an den zurückgewichenen Rand der Mittelzone aus, so daß wie im normalen Muster eine durchlaufend aus drei miteinander in Fühlung stehenden Zonen zusammengesetzte Binde entsteht (Fig. 5 d, e). Wird das Symmetriefeld durch die Operation völlig ausgeschaltet, so bleibt die äußere Begleitzone trotzdem in Form lang auf den Adern ausgezogener Zeichnungselemente erhalten (Fig. 5 f). Sie stellt also offenbar eine eigene Bildung des Umfeldes dar, die sich soweit nach der Flügelmitte zu vorschiebt, als es das Determinationsfeld des Symmetriesystems zuläßt. Soweit die vorliegenden Untersuchungen reichen, verhalten sich die dreizonigen Symmetriebinden von *Philosamia* (14) und *Abraxas* (19) ganz entsprechend. Bei *Antheraea* wird der weiße Außenfeldrand an seiner distalen Seite von einer Zone rosa gefärbter Schuppen begleitet, und auch hier tritt im Experiment dasselbe Verhältnis zutage wie zwischen Mittelzone und äußerer Begleitzone der Symmetriebinden (Fig. 7a). Die drei Zonen an der Peripherie des glasigen Zentrums des Discoidaladerozellus von *Philosamia* schließlich, Weiß, Gelb und Schwarz, lassen sich gemeinsam als Grenzbildungsmuster zwischen einem für das Infeld des Symmetriesystems und zugleich für die äußerste schwarze Zone des Ozellus und einem für dessen übrigen Teil maßgebenden Determinationsfeld auffassen (Fig. 4).

3. *Die Lokalisation der Musterfeldgrenzen.*

Die Grenzen, bis zu denen die verschiedenen Determinationsfelder für die Schuppenfarbe sich ausdehnen, sind einerseits durch die Eigenschaften dieser Felder, andererseits durch das Substrat bedingt, in dem sie sich ausbreiten.

Der Ausbreitungsimpuls der Determinationsfelder ist ihrer Natur nach beschränkt, denn vielfach treten nach einer Operation verkleinerte Musterfelder auf, die weder wie im Fall des II. Reaktionstypus auf eine unmittelbare Unterbrechung des Ausbreitungsvorgangs noch auf eine Begrenzung dieses Vorgangs durch örtliche Besonderheiten des Substrates zurückgeführt werden können. Dies gilt z. B. für viele durch Operationen auf dem Raupenstadium — also lange vor der Ausbreitung der Determinationsfelder — ausgelöste Verkleinerungen der Symmetriemusterkerne auf dem Flügel oder dem Rumpf von Philosamia (Fig. 4c, d). Wenn aber der Impuls zur Ausbreitung eines bestimmten Determinationsfeldes verschiedene Stärkegrade annehmen kann, so kann er seiner Natur nach nicht unbeschränkt sein.

Die Begrenzung eines Determinationsfeldes kann weiterhin auch durch die von einem anderen derartigen Feld erreichte Ausdehnung bedingt sein. Ein solches Verhältnis wurde bei der von dunklen Umfeldrändern, Symmetriebinden und Schatten gebildeten Gruppe von Systemen bereits oben S. 204 f. festgestellt. Es war hier in zwei verschiedenen Formen anzutreffen. *Entweder das kleinere von zwei sich überlagernden Determinationsfeldern kann sich bis zum Rand des größeren, aber nicht darüber hinaus erstrekken, oder es bleibt um einen bestimmten konstanten Betrag hinter ihm zurück.* Wenn es berechtigt ist, die Mittelzone der Symmetriebinden als Aussparungsrand des Symmetriefeldes aufzufassen, besteht diese letzte Form des Verhältnisses auch zwischen den Determinationsfeldern für Symmetrie- und Infeld. Daß die Ausdehnung des Infeldes durch die des Symmetriefeldes beschränkt wird, zeigt sich deutlich in den vielfach und unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Fällen, in denen das Symmetriemuster im ganzen verkleinert ist, ohne daß Anhaltspunkte für eine Schrankenwirkung örtlicher Bedingungen vorhanden wären, welche zwei verschiedene Determinationsfelder gleichzeitig unmittelbar betreffen könnte. Die Mittelzone behält dann regelmäßig mindestens ihre normale Breite (Fig. 4c,d; 5a, e), und wenn das Symmetriefeld eine bestimmte, von dieser letzten abhängige Mindestgröße unterschreitet, kommt es überhaupt nicht mehr zur Ausbildung des Infeldes.

In all diesen Fällen beschränkt ein Determinationsfeld die Ausdehnung eines zweiten, das in seinem Inneren gelegen ist. Bei *Ptychopoda* liegt nach den Befunden von Kühn und v. Engelhardt (16) offenbar der Fall vor, daß *ein Determinationsfeld ein anderes, außerhalb von ihm liegendes begrenzt. Ptychopoda* trägt im Außenteil des Flügels ein Zeichnungssystem aus zwei meist je im Vergleich zu den anderen ziemlich matt und verwaschen ausgebildeten dunklen Binden, die als D II und D III bezeichnet werden. Sie sind wohl als Grenzmuster des in dem Schema der Schmetterlingszeichnung (Fig. 2b) mit dickpunktiertem Umriß eingetragenen Außenwischs anzusehen und von einem eigenen Determinationsfeld abhängig (Fig. 9a). Wenn das Symmetriesystem unter dem Einfluß eines Temperaturreizes oder der

Mutation *Ur* verkleinert wird, rückt die Wischzeichnung ihm durch Verbreiterung ihrer basalen Grenzzone D II stets soweit nach, daß der normale Abstand von der dunklen Distalbinde annähernd erhalten bleibt (Fig. 9b—d). Das Verhältnis der beiden Musterfelder gehört also offenbar der zweiten der beiden oben unterschiedenen Formen an, bei der eine Determinationsfeldgrenze sich einer anderen nur bis auf einen bestimmten Mindestabstand nähert.

Die Abhängigkeit der Ausdehnung der Determinationsfelder von dem Zustand des Substrates wurde zuerst aus *vergleichend morphologischen Untersuchungen* erschlossen (8). Die verschiedenen Arten von Grenzmustern liegen bei verschiedenen Arten meist einigermaßen konstant jeweils in bestimmten Flügelgebieten, so daß sich *bevorzugte Musterörter für die verschiedenen Grenzmuster*, etwa die Distalbinde oder den Außenfeldrand, angeben lassen (Fig. 2c). Weicht nun ein bestimmtes Grenzmuster von dieser typischen Lage ab, so findet es sich sehr häufig nicht an einer beliebigen Stelle zwischen seinem eigenen und einem der benachbarten Musterörter, sondern es erscheint an einen Nachbarort verschoben. Dabei fällt die typischerweise dorthin gehörige Binde aus oder sie bleibt dicht neben der zugewanderten erhalten. Die einzelnen Querbinden können sowohl nach der Seite des Ausbreitungszentrums wie in der entgegengesetzten Richtung verschoben sein. Dieser letzte Fall findet sich im Außenteil des Flügels von *Antheraea*, wo die Distalbinde ihren typischen Musterort überschritten hat und nahe an den dunklen Außenfeldrand herangerückt ist (Fig. 6). Aus dieser Diskontinuität in den Schwankungen der von den einzelnen Musterfeldern erreichten Ausdehnung wurde gefolgert, daß wahrscheinlich typischerweise ein in der Struktur des Substrates *vorgebildeter Musterort für jedes Feldgrenzenmuster* vorhanden ist, welcher bei der Beendigung der Ausbreitung seines Determinationsfeldes mitwirkt, ausnahmsweise aber auch ein ihn sonst überschreitendes anhält oder andererseits dem zugeordneten den Weg bis zu dem nächstfolgenden Musterort freigibt. Für *Antheraea* haben inzwischen die oben S. 204 f. geschilderten Versuchsergebnisse gezeigt, daß das über den bevorzugten Ort der Distalbinde hinaus vordringende Symmetriefeld durch das Determinationsfeld des dunklen Umfeldrandes begrenzt wird, also nicht unmittelbar auf einen Grenzmusterort für diesen letzten angewiesen ist. Daß aber ein solcher vorhanden ist, wird durch die enge Lagebeziehung zwischen den beiden Außenfeldrändern wahrscheinlich gemacht, die von verschiedenen und sich gegenseitig nicht beeinflussenden Determinationsfeldern abhängen.

Neben den morphologischen Befunden machen bestimmte *am zentralen Symmetriesystem der Mehlmotte gewonnene Versuchsergebnisse* eine Abhängigkeit der Ausbreitung des Determinationsfeldes von der Beschaffenheit ihres Substrates wahrscheinlich. Kühn und v. Engelhardt (10) bezogen in ihre *Defektversuche* mit der Mehlmotte neben der Normalform auch heterozygote Träger der Mutation *Sy* ein, welche homozygot letal wirkt und bei heterozygoten das Symmetriefeld ähnlich wie bei dem in Fig. 5d wiedergegebenen Modifikationstypus verkleinert. Durch Operationen an Puppen einer bestimmten Altersstufe wird hier ebenso wie bei der Normalform der II. Reaktionstypus ausgelöst, bei dem verschiedene Durchgangsstadien der Ausbreitung des Determinationsfeldes für das Symmetriesystem im Muster fixiert werden. Kühn und v. Engelhardt fanden nun, daß die Frühstadien des Ausbreitungsvorgangs bei der Mutationsrasse wesentlich häufiger festgehalten werden als bei der Wildform. Der Vorgang ist also vorwiegend oder allein in seinem Anfangsteil verzögert. Dieser Befund ist am besten mit der Annahme zu deuten, daß die Mutation *die zu Beginn des Ausbreitungsvorgangs durchschrittene Substratzone in ihrer Beschaffenheit verändert;* denn das sie den Ausbreitungsimpuls selektiv zu Beginn seiner Wirksamkeit, nicht etwa gleichmäßig während des ganzen Ausbreitungsverlaufs herabsetzen sollte, ist wenig wahrscheinlich.

Ein Hinweis darauf, daß die Beschaffenheit des Substrates auch bei der Beendigung des Ausbreitungsvorgangs mitwirkt, ergibt sich aus Versuchen von Kühn und Henke (20), in denen die *kombinierten Wirkungen von Temperaturreizen und verschiedenen Erbfaktoren* auf die Größe des Infeldes des zentralen Symmetriesystems quantitativ untersucht wurden. Sie fanden, daß seine auf verschiedenen Wegen teils genetisch, teils durch Temperaturreizung verschiedener Altersstufen bewirkten Vergrößerungen und Verkleinerungen sich im allgemeinen einfach addieren, daß dabei aber eine bestimmte Ausnahme besteht (Fig. 10). Ist nämlich das Infeld (und mit ihm das Symmetriefeld) unter dem Einfluß der Mutation *Syb* bereits um einen bestimmten Betrag gegenüber dem durch *sy sy syb syb* repräsentierten Normalzustand vergrößert, so bleibt die Reizung einer bestimmten Altersstufe, die bei allen anderen Genotypen beide Felder erweitert, ohne Wirkung. Dies ist verständlich, wenn *an den normalen Örtern der Symmetriebinden Zonen zunehmenden Widerstandes gegen die Ausbreitung des Determinationsfeldes* liegen, in die es nur bis zu einer bestimmten, schon unter dem Einfluß eines der beiden gleichsinnig wirkenden Faktoren erreichten Grenze eindringen kann.

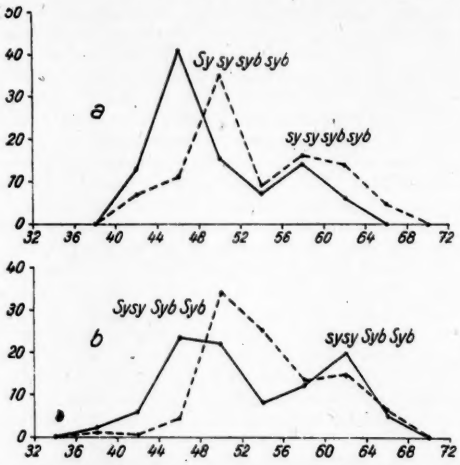


Fig. 10. Variationskurven für die Breite des Infeldes bei zwei verschiedenen Zuchtstämmen (*a*, *b*) von *Ephestia*, in denen der Letalfaktor *Sy/sy* spaltet. In Stamm *b* ist *SybSyb* enthalten. ——— Kontrolle (oder nach unwirksamer Reizung im Puppenalter von 72 bis 84 Std.). — — — — nach Reizung im Puppenalter von 12 bis 36 Std. Abszisse: Infeldbreite in % der Flügellänge; Ordinate: Anzahl Tiere in %. Nach Kühn und Henke (20).

Ein unmittelbarer Nachweis der Wirksamkeit vorgebildeter Grenzmusterörter durch ihre operative Ausschaltung oder Verlagerung ist am Flügel mit seinem zarten Doppelepithel schwer zu führen, gelang aber für das *Rumpfmuster von Philosamia* (21), das wie schon oben S. 205 erwähnt dem zentralen Symmetriesystem angehört und in jedem Segment von fünf Musterkernen gebildet wird (Fig. 11a, b). Auf jeder Seite lassen zwei von ihnen, der subdorsale und der sublaterale Kern, zwischen sich ein ungefähr kreisförmiges Umfeld in der Umgebung der von verstärk-

tem Chitin eingefaßten Atemöffnung, des Stigma, frei. Wird nun bei der erwachsenen Raupe oder der jungen Puppe das Stigma exstirpiert, so dehnen sich die benachbarten Symmetriefelder über das normale Maß aus, so daß es bis zum völligen Schwund des Umfeldes zwischen ihnen kommen kann. Die Infelder sind zumeist gleichfalls in der Richtung auf den Ort des Stigma vorgeschoben (Fig. 12a, b). Da einfache Defekte in der Körperwand im allgemeinen die ent-

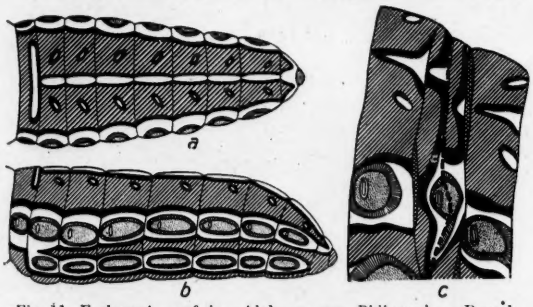


Fig. 11. Farbmuster auf dem Abdomen von *Philosamia*, *a* Dorsal-, *b* Seitenansicht. In *a* sind die subdorsalen Symmetriekerne der beiden Körperseiten sichtbar (Zentralfelder schraffiert), in *b* außer den linken subdorsalen die linken sublateralen und die ventralmedianen Symmetriekerne; zwischen den subdorsalen und den sublateralen Kernen die Stigmenozellen mit Umfeldgebieten im Zentrum (punktiert). *c* Abänderung des Musters nach Durchschneidung der Körperdecke der jungen Puppe in der in unterbrochener Strichführung markierten Linie und Verdrehung der beiden Abschnitte gegeneinander. In der hinteren Hälfte des durchteilten Segmentes ist ein Muster entstanden, das sich mit dem der vorderen zu einem einheitlichen Stigmenozellus ergänzt. Nach Henke (21).

gegengesetzte Wirkung, also ein Zurückweichen der Musterfelder von der Operationsstelle zur Folge haben, muß mit der Beseitigung des Stigma eine über eine gewisse Entfernung wirksame Hemmung der Ausbreitung der benachbarten Determinationsfelder ausgeschaltet oder herabgesetzt worden sein. *Die Anwesenheit des Stigma bedingt also, daß in seiner Umgebung ein vorgebildeter Grenzmusterort wirksam wird*, der die Determinationsfelder auf ihre normale Ausdehnung beschränkt. Diese Leistung des Stigma läßt sich unmittelbar demonstrieren, indem man bei jungen Puppen die Körperdecke in der Mitte eines Segmentes, dicht hinter den Stigmen, im ganzen Umkreis des Abdomens ringförmig durchschneidet, die beiden Körperhälften um einen gewissen Betrag gegeneinander verdreht und sie so zur Verheilung bringt. In jeder der beiden durch den Operationsschnitt getrennten Segmenthälften können die später für das einzelne Segment typischen Symmetriefelder auftreten. Durch die Art der Operation werden aber die Stigmen des operierten Segmentes gegenüber der hinteren Segmenthälfte verschoben; so wird z. B. das eine Stigma dem Zentrum des gleichseitigen subdorsalen Symmetriekernes der hinteren Hälfte genähert (Fig. 11c), das andere von dem entsprechenden Zentrum seiner Körperseite entfernt. Bei der Ausbildung des Musters erscheinen nun in gewissen Fällen beide Symmetriefelder in ihrer Ausdehnung diesen neuen Lagebeziehungen entsprechend verändert, indem das eine auf seiner dem Stigma zugekehrten Seite verkleinert, das andere vergrößert ist, und das sublaterale Symmetriefeld kann sich jederseits entsprechend umgekehrt verhalten, so daß ein normal gelegener Umfeldteil der vorderen Segmenthälfte sich mit einem der hinteren Hälfte angehörigen und hier von seinem normalen Platz verschobenen zu einer das Stigma umgebenden Figur von ungefähr normaler Kreisform ergänzt. Das Idealbild der Wirkung eines Stigma in allseitig veränderter Umgebung gibt der Einzelversuch Fig. 12c, bei dem das Stigma für sich allein in dorsaler Richtung verschoben wurde und die bei diesem Experiment gewöhnlich auftretenden Komplikationen ausgeblieben sind.

Es ist aufschlußreich, die ozellenähnliche Figur in der Umgebung des Stigma von *Philosamia* mit den äußerlich ähnlichen Mustern zu vergleichen, welche die echten Ozellen und vielfach auch einzelne Kerne des Symmetriemusters oder anderer Systeme auf dem Flügel bilden (vgl. Fig. 11b und 12a mit Fig. 4c, d). Die entwicklungsphysiologisch einander entsprechenden Musterteile sind in den Mustern der verschiedenen Körperregionen gerade entgegengesetzt angeordnet. Ihr übereinstimmend zentrischer Aufbau, der ihre Ähnlichkeit bedingt, kommt dadurch zustande, daß in beiden Fällen vom Zentrum der Figur radiär ausstrahlende Wirkungen begrenzter Reichweite die Form des Musters bestimmen. Bei den Figuren des Flügels handelt es sich dabei um die sich ausbreitenden Differenzierungsbestimmer für die Schuppenbildungszellen, welche eine bestimmte Musterart determinieren, bei dem Muster am Abdomen dagegen um die den Musterort determinierenden Faktoren, welche der Ausbreitung der Faktoren für die Art der Schuppendifferenzierung im Epithel eine Schranke setzen. *Äußerlich ähnliche Muster von entwicklungsphysiologisch ganz verschiedenem Wert können also dadurch entstehen, daß die Herstellung zweier verschiedener bei der Musterbildung zusammenwirkender Differenzierungsordnungen*, im einen Fall eines Zeichnungssystems, im andern eines Grenzmusterortes, *bei der Formbildung die gleiche führende Rolle spielt.*

Die bisherigen Untersuchungen haben nur erst den Nachweis erbracht, daß die Lokalisation der Feldgrenzenmuster von vorgebildeten Grenzmusterörtern abhängig sein kann und in einem Fall zu einer Klärung der Bedingungen für ihr Auftreten geführt. Beim *Flügel* scheinen sie nach den Befunden von Köhler (22) an der Mehlmotte in Beziehung zu den

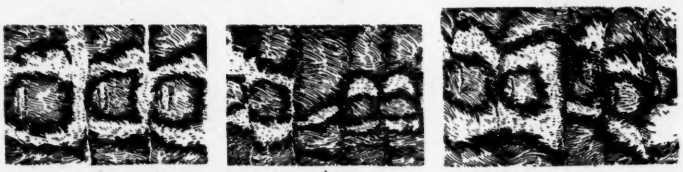


Fig. 12. Stigmenozellen der linken Seite des Abdomens von *Philosamia*; *a* normal, *b* nach Exstirpation eines Stigma, *c* nach Verschiebung eines Stigma in dorsaler Richtung bei der jungen Puppe. Nach Henke (21).

Fallen des Vorpuppenflügels zu stehen. Es wird noch durch vergleichende Untersuchungen geprüft, ob sich seine Befunde verallgemeinern lassen. Nach den von Fräulein Grewe bisher gewonnenen Ergebnissen liegen die Dinge jedenfalls nicht ganz einfach.

Bei manchen Schmetterlingen sind ähnliche topographische Beziehungen wie bei der Mehlmotte vorhanden, doch besteht auch in diesem Falle wohl keine unmittelbare Abhängigkeit des Bindenortes von der Faltung, denn diese letzte variiert in der Schärfe ihrer Ausprägung beim Seidenspinner (im Unterschied zu allen übrigen bisher untersuchten Arten) erheblich, sogar zwischen beiden Körperseiten eines Individuums, während im Bindenmuster bisher keine entsprechenden Variationen festgestellt wurden, Es bleibt möglich, daß Faltung und Bindenmuster hier gemeinsam von einem übergeordneten Faktor abhängen, dessen Wirkung auf den Faltungsprozeß bei dem stark domestizierten Tier unregelmäßig geworden ist, während er sich im Farbmuster noch in der ursprünglichen Weise abzeichnet. Bei anderen Formen wie den Schwärmern wurde aber bisher überhaupt keine klare Beziehung zwischen Muster und Vorpuppenflügelfaltung gefunden, (Schluß folgt.)

Berichte.

Das „anorganische Benzol" $B_3N_3H_6$ und seine Methylhomologen.

Von E. Wiberg.

(Fortsetzung und Schluß.)

III. Physikalische Eigenschaften.

1. Grund-borazol.

Das Borazol $B_3N_3H_6$ bildet wie das isostere Benzol C_6H_6 eine farblose, wasserklare, leichtbewegliche, bei tiefen Temperaturen prächtig kristallisierende, brennbare, fettlösende, thermisch recht beständige Flüssigkeit von charakteristischem „organischem" Geruch. Ihre physikalischen Konstanten stimmen weitgehend mit denen des Benzols überein, wie aus obiger Gegenüberstellung (Tab. 6) hervorgeht. (Bezüglich genauerer Einzelheiten vergleiche die zitierte Originalliteratur.)

Tab. 6. *Physikalische Konstanten des anorganischen und organischen Benzols.*

	Borazol	Benzol
Molekulargewicht [10] [12]	80.5	78.1
Siedepunkt [10] [12]	328° abs	353° abs.
Schmelzpunkt [10] [12]	215° abs.	279° abs.
Kritische Temperatur [12]	525° abs.	561° abs.
Reduzierte Siedetemperatur [12]	0.63	0.63
Flüssigkeitsdichte beim Siedepunkt [12]	0.81 g/cm³	0.81 g/cm³
Verdampfungswärme beim Siedepunkt [12]	7.0 kcal.	7.4 kcal
Verdampfungsentropie beim Siedepunkt [12]	21.4 Clausius	21.1 Clausius
Molekularvolumen beim Siedepunkt [12]	100 cm³	96 cm³
Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt [12]	31.1 dyn/cm	31.0 dyn/cm
Parachor [12]	208	206
Eötvössche Konstante [12]	2.0	2.2
Normal-Entropieinhalt des Gases [2]	73.7 Clausius	64.5 Clausius
Molwärme Cp des Gases beim Siedepunkt [2]	25.3 cal/Mol/Grad	20.3 cal/Mol/Grad
Kristalldichte beim Schmelzpunkt [10]	1.00	1.01
Molpolarisation [7]	24 cm³	27 cm³
Dipolmoment*	0	0
Atomabstand [1]	B — N 1.44 Å	C — C 1.42 Å
„	N — H 1.02 Å }	C — H 1.08 Å
„	B — H 1.20 Å }	
Ramanfrequenz [2]	B — N 851 cm⁻¹	C — C 992 cm⁻¹
„	N — H 2535 „ }	C — H 3061 „
„	B — H 3450 „ }	
Valenz-Kraftkonstante [3]	B — N 6.30×10⁵ dyn/cm	C — C 7.58×10⁵ dyn/cm
„ „	N — H 6.52 „ }	C — H 5.05 „
„ „	B — H 3.42 „ }	
Deformations-Kraftkonstante [3] (eben)	B — N 0.53 „	C — C 0.65 „
„ „ „	N — H 0.65 „ }	C — H 0.76 „
„ „ „	B — H 0.35 „ }	
„ „ (nicht eben)	N — H 0.42 „ }	C — H 0.34 „
„ „ „ „	B — H 0.23 „ }	
Torsions-Kraftkonstante [3] „ „	B — N 0.10 „	C — C 0.23 „

*) K. L. Ramaswamy [6]) fand für das Dipolmoment des Borazols den Wert 0.67 Debye, doch war die untersuchte Substanzprobe, wie später festgestellt wurde, nicht rein. Aus den Elektronenbeugungs- und spektroskopischen Daten, die dem Borazol die Symmetrie D_{3h} zuweisen, geht hervor, daß das Dipolmoment gleich Null ist.

2. Methyl-borazole.

Auch die Methylhomologen des Borazols sind den entsprechenden isosteren Benzolderivaten physikalisch sehr ähnlich und stellen wie diese farblose, wasserklare, leichtbewegliche, aromatisch riechende, temperaturbeständige Flüssigkeiten (Anfangsglieder) bzw. farblose, flüchtige bis schwerflüchtige, in zahlreichen organischen Flüssigkeiten lösliche, in Wasser unlösliche, thermisch beständige kristalline Substanzen (Endglieder) dar (vgl. Tab. 5). Als Beispiele seien in Tab. 7 die Eigenschaften des anorganischen Mesitylens [17]) und Mellithols [14]) zusammengestellt und mit denen der isosteren organischen Verbindungen verglichen.

Wie das Borazol selbst sieden auch die Methylhomologen des Borazols ganz allgemein etwas tiefer als die isosteren Benzolhomologen. Und zwar besitzt das Verhältnis T_s (anorg.) / T_s (org.) der absoluten Siedetemperaturen den Durchschnittswert 0.93 [14]) (Tab. 8).

Die Siedepunkte der *isomeren* Borazole (B- und N-Monomethylborazol; BB-, BN-, NN-Dimethyl-borazol; BBB-, NBB-, NNN-Trimethyl-borazol) unterscheiden sich (vgl. Tab. 5) nur wenig voneinander.

Bei den *Schmelzpunkten* läßt sich keine eindeutige Regelmäßigkeit erkennen, doch scheinen nach den bisher vorliegenden Daten die gemischt-substituierten, d. h. sowohl H-Atome wie R-Gruppen enthaltenden Borazole höher als die entsprechenden organischen Verbindungen zu schmelzen, während die einheitlich-substituierten Glieder ($B_3N_3H_6$; $B_3N_3R_6$) umgekehrt einen niedrigeren Schmelzpunkt als die isosteren Kohlenstoffverbindungen aufweisen. Von den beiden isomeren anorganischen Mesitylenen schmilzt die B-Trimethyl-Verbindung um mehr als 40° höher als die N-Trimethyl-Verbindung.

Tab. 7. *Physikalische Eigenschaften des anorganischen und organischen Mesitylens bzw. Mellithols.*

	B-Trimethyl-borazol	1,3,5-Trimethyl-benzol	Hexamethyl-borazol	Hexamethyl-benzol
Molekulargewicht	122.6	120.2	164.7	162.3
Siedepunkt	400° abs.	438° abs.	494° abs.	537° abs
Schmelzpunkt	305° abs.	221° abs.	370° abs.	439° abs.
Verdampfungswärme	10.1 kcal.	10.0 kcal.	11.5 kcal.	12.9 kcal.
Verdampfungsentropie	25 Clausius	23 Clausius	23.4 Clausius	23.9 Clausius
20°-Tension	5 mm	2 mm	verschwindend klein	verschwindend klein
Kristallform	stark doppelbrechende [Kristalle	stark doppelbrechende [Kristalle	farblose, breite Nadeln	farblose, flache Nadeln
Löslichkeit in Benzol	löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich
„ in Äther	löslich	löslich	löslich	löslich
„ in Alkohol	löslich	löslich	schwer löslich	kaum löslich
„ in Wasser	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich

Tab. 8. *Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen des anorganischen und organischen Benzols und ihrer Methylhomologen.*

Borazol-Verbindung	Organisches Analogon	T_s(anorg.)/T_s(org.)
Borazol	Benzol	0.93
B-Monomethyl-borazol	Toluol	0.94
N-Monomethyl-borazol	Toluol	0.93
BB-Dimethyl-borazol	m-Xylol	0.92
BN-Dimethyl-borazol	o- oder*) p-Xylol	0.95 oder 0.97
NN-Dimethyl-borazol	m-Xylol	0.92
BBB-Trimethyl-borazol	Mesitylen	0.91
NBB-Trimethyl-borazol	Hemellithol oder*) Pseudocumol	0.92 oder 0.93
NNN-Trimethyl-borazol	Mesitylen	0.92
NBBB-Tetramethyl-borazol	Isodurol	0.92
Hexamethyl-borazol	Mellithol	0.92

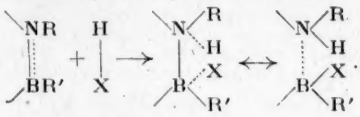
*) Vgl. Anmerkung *) auf S. 188.

IV. Chemische Eigenschaften.

Die Borazole sind chemisch wesentlich reaktionsfähiger als die isosteren Benzole, da infolge der Ungleichheit der Ringpartner die drei Doppelbindungen des Rings entsprechend dem durch das Formelbild (6) symbolisierten Zwischenzustand zwischen einfacher (5a)

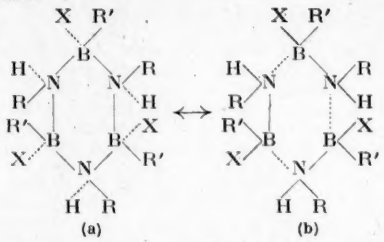
und doppelter Bindung (5b) „halbaufgerichtet" und daher additionsfreudiger als „aromatische" Doppelbindungen sind.

So lagern sich schon bei Zimmertemperatur und ohne Anwendung von Katalysatoren langsam je 3 Mol von Verbindungen des Typus HX (X z. B. = Cl, Br, OH oder OR) an den Ring an[12] [14][17]), wobei erwartungsgemäß das Wasserstoffion H an den Stickstoff, der negative Rest X an das Bor tritt:



(37)

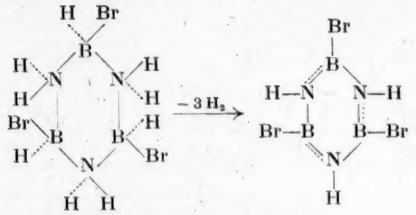
Die so entstehenden weißen, festen, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur nichtflüchtigen „Cyclohexan"-Derivate:



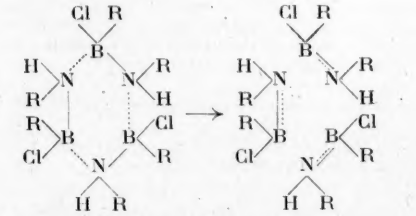
(38)

(a) (b)

entsprechen in ihrem Bau den bei der Dimerisierung von Borazenen entstehenden „Cyclobutan"-Körpern (S. 186) und werden mit diesen in Analogie zu den isosteren Cyclo-alkanen zweckmäßig unter der Bezeichnung „*Cyclo-borazane*" zusammengefaßt. Beim Erhitzen gehen diese Cyclo-borazane (38), die wie die acyclischen Borazane (S. 184 f.) vierzählige Bor- und Stickstoffatome enthalten, in Verbindungen mit dreizähligem Bor und Stickstoff über, was in Analogie zum Verhalten der acyclischen Verbindungen (S. 185) bei den B—H-haltigen Ringen (R′ = H; R = H oder CH_3) durch *Wasserstoffabspaltung*[12][17]) (39), bei den B—H-freien Gliedern (R′ = CH_3; R = H oder CH_3) durch *Ringspaltung* zu Borazenen[14][17]) (40) erfolgt:



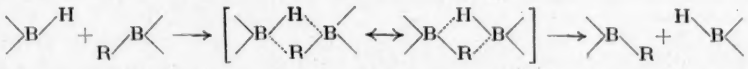
(39)



(40)

Dieses unterschiedliche Verhalten deutet wie bei den einfachen Borazanen (23) auf eine unterschiedliche, von den Substituenten an Bor und Stickstoff abhängige Verteilung der vierten, koordinativen, schwächeren (punktierten) Valenz des Bors und Stickstoffs hin, da die Spaltung naturgemäß hier wie dort an der schwächsten Bindungsstelle des Moleküls erfolgen muß.

Weitere Umsetzungsmöglichkeiten der Borazole neben der Anlagerung gemäß dem Reaktionstypus (37) ergeben sich aus der — auch bei anderen Verbindungen des dreizähligen Bors vorhandenen — Neigung des Bors zur Ausbildung von Brücken-Resonanzbindungen (vgl. (16)). So lassen sich beispielsweise die B-ständigen H-Atome mit Hilfe von BR_3 oder $BR_2(NH_2)$ durch R ersetzen[8])[9]):



(41)

Es ist dies neben der obenerwähnten Substitutionsmöglichkeit (39) ein zweiter — wie dort über eine primäre Addition*) führender — Weg zur Gewinnung von Substitutionsprodukten des Borazols.

Im folgenden sollen im Rahmen eines kurzen Überblicks über die Einwirkung von Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Borverbindungen auf das Borazol und seine Methylhomologen die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten näher betrachtet werden.

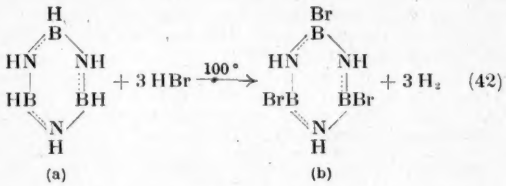
1. Verhalten gegen Halogene und Halogenverbindungen.

a) Einwirkung von Halogenwasserstoff.

Die Umsetzung mit Halogenwasserstoff wurde besonders eingehend am Beispiel des Grund-borazols $B_3N_3H_6$[12]) und Hexamethyl-borazols $B_3N_3R_6$[14]) untersucht. Sie nimmt einen verschiedenen Verlauf, je nachdem man den Halogenwasserstoff im Molverhältnis 3 : 1 (α) oder im Überschuß (β) zur Einwirkung bringt.

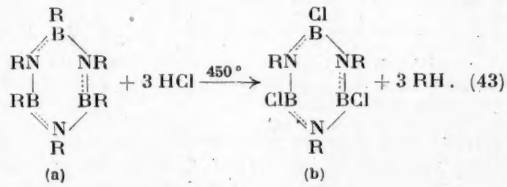
α) Vermeidung eines Halogenwasserstoff-Überschusses.

Erhitzt man Borazol oder Hexamethyl-borazol mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 3 auf 100 bzw. 450°, so findet unter Abspaltung von 3 Mol Wasserstoff bzw. Methan im Endergebnis eine Substitution der drei B-ständigen H-Atome bzw. R-Gruppen durch Halogen statt[12])[14]):



(42)

(a) (b)



(43)

(a) (b)

Die hierbei gebildeten Trihalogen-borazole (42b) (43b) sind den entsprechenden isosteren Benzolderivaten physikalisch ähnlich und stellen gleich diesen farblose, kristalline, im Hochvakuum unzersetzt sublimierbare und in organischen Lösungsmitteln (z. B. Benzol) lösliche Substanzen dar[12])[14]). Chemisch sind sie weit reaktionsfähiger als ihre organischen Analoga. So lagern sie schon bei Zimmertemperatur Wasser an und werden unter Halogenwasserstoffbildung leicht zu Hydroxyl-derivaten und darüber hinaus zur Stufe der Borsäure und des Ammoniaks hydrolysiert. Das Tribrom-borazol (42b) spaltet bei der Bildungstemperatur von 100° unter Übergang in Borstickstoff teilweise schon Bromwasserstoff ab[12]); das „Trichlor-mesitylen"

*) Der Anlagerungstypus (37) setzt Moleküle mit freien Elektronenpaaren (z. B. Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoffverbindungen), der Anlagerungstypus (41) Moleküle mit unvollständigen Elektronenschalen (z. B. Bor-, Aluminium-, Beryllium-verbindungen) voraus.

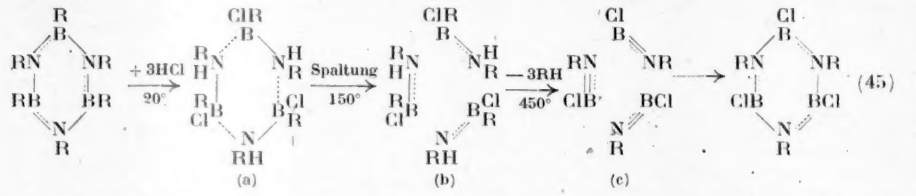
(43b) ist wesentlich stabiler und verändert sich selbst bei 500° kaum[14]).

Als *Primär*produkte der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Borazol (42) und Hexamethyl-borazol (43) entstehen Anlagerungsverbindungen (44a), (44b), die bei Zimmertemperatur als weiße, feste, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Substanzen isolierbar sind[12])[14]):

(44)

und sich beim Erwärmen auf 100 bzw. 450° unter Abgabe von Wasserstoff bzw. Methan in die Borazole (42b) bzw. (43b) umwandeln. Analoge Additionsverbindungen werden bei Raumtemperatur vom B- und N-Trimethyl-borazol gebildet[17]) (44c), (44d).

Dem Übergang von (44b) in (43b) geht, wie das Experiment zeigt, bei 150° eine Spaltung des Rings in 3 Borazen-Moleküle voraus[14]). Die im Endergebnis als einfache Substitution erscheinende Reaktion (43) ist also in Wirklichkeit ein verhältnismäßig komplizierter Vorgang:



(45)

Im Falle der Umwandlung von (44a) in (42b) spielt sich die Wasserstoffabspaltung wegen der niedrigeren Reaktionstemperatur ohne Ringspaltung, d. h. ohne die Zwischenstufen (b) und (c) ab[12]).

Bequemer als durch Umsetzung von Borazol und Halogenwasserstoff sind die Halogenborazole des Typus (42b) und (43b) durch Einwirkung von *Amin* auf *Borhalogenid* zugänglich[3])[4])[16]):

$$3\,BCl_3 + 3\,NH_2R \rightarrow (-BCl-NR-)_3 + 6\,HCl \quad (46)$$

$$3\,BCl_3 + 3\,NH_2\,Ph \rightarrow (-BCl-NPh-)_3 + 6\,HCl \quad (47)$$

$$3\,BCl_3 + 3\,NH_2\,To \rightarrow (-BCl-NTo-)_3 + 6\,HCl \quad (48)$$

($R = CH_3$; $Ph = C_6H_5$; $To = C_6H_4 \cdot CH_3$). Diese Darstellungsmethode entspricht ganz der Borazolgewinnung aus *Amin* und *Borin* (S. 184).

β) Anwendung eines Halogenwasserstoff-Überschusses.

Bei *Zimmertemperatur* führt auch die Einwirkung eines Halogenwasserstoff-*Überschusses* auf das Borazol und seine Methylhomologen nur zur Bildung der — koordinativ gesättigten — Additionsverbindungen (44)[12])[14])[17]). Bei *erhöhter Temperatur* dagegen ist nach Maßgabe der Bildung ungesättigter Zersetzungsprodukte eine weitere Reaktion mit Halogenwasserstoff möglich. Erhitzt man beispielsweise Hexamethyl-borazol mit überschüssigem Chlorwasserstoff auf 330°, so wird das beim Erwärmen intermediär gebildete Borazen BClR—NHR (45b) in Analogie zu (31) und (32b) in $BRCl_2$ und NH_2R übergeführt[14]):

$$BRCl-NHR \xrightarrow[150°]{+HCl} BRCl_2 \cdots NH_2R \xrightarrow[330°]{+HCl} BRCl_2 + NH_2R \cdot HCl. \quad (49)$$

An Stelle der Substitutionsreaktion (43) beobachtet man somit bei der Einwirkung eines Chlorwasserstoff-Überschusses auf Hexamethyl-borazol bei 330° eine Aufsprengung des Rings unter Bildung von gasförmigem Methyl-borchlorid $BRCl_2$ und festem Methylammonium-chlorid $NH_2R \cdot HCl$:

$$+ 9\,HCl \rightarrow 3\,BRCl_2 + 3\,NH_2R \cdot HCl. \quad (50)$$

b) Einwirkung von Halogenalkyl.

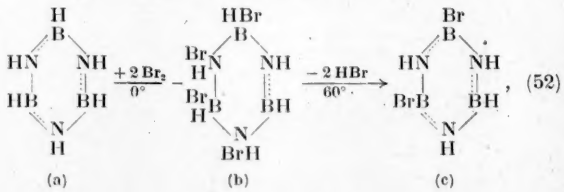
Halogenalkyle setzen sich zum Unterschied von den Halogenwasserstoffen bei Zimmertemperatur mit Borazolen nicht um, wie am Beispiel der Einwirkung von Methyljodid auf Borazol gezeigt werden konnte[12]). Bei 24stündigem Erwärmen auf 60—70° wurde ein 30%iger Umsatz gemäß der Bruttogleichung

$$B_3N_3H_6 + 3RJ \rightarrow B_3N_3H_6 \cdot 3RJ \quad (51)$$

beobachtet. Eine nähere Untersuchung des salzartigen Reaktionsprodukts liegt bis jetzt noch nicht vor.

c) Einwirkung von elementarem Halogen.

Setzt man Borazol bei 0° oder Zimmertemperatur 2 oder 24 Stunden lang mit überschüssigem elementarem *Brom* um, so werden je Mol Substanz 2 Mol Brom aufgenommen[12]). Die hierbei entstehende feste, gelbliche, bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Anlagerungsverbindung $B_3N_3H_6 \cdot 2\,Br_2$ (52b) spaltet teilweise schon bei Zimmertemperatur, rascher und vollständiger beim Erwärmen auf 60—70° 2 Mol Bromwasserstoff ab und geht in ein Dibrom-borazol (52c) über[12]):



(52)

das analog dem Tribrom-derivat (42b) eine weiße, kristalline, im Hochvakuum leicht sublimierbare, feuchtigkeitsempfindliche Substanz darstellt. Das bei ihrer Hydrolyse (Ersatz von Br durch OH) entstehende Hydrolysenprodukt ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

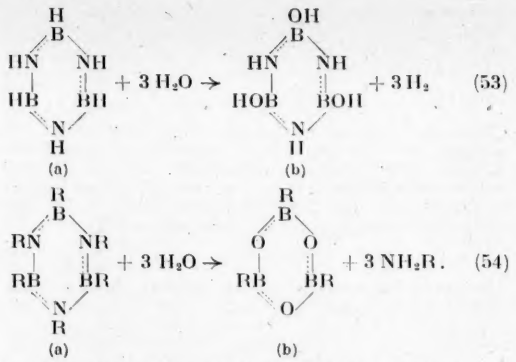
Wie Vorversuche zeigten, setzt sich auch elementares *Chlor* mit Borazol unter Bildung einer festen Additionsverbindung um, welche langsam schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen Chlorwasserstoff abspaltet und dabei in eine weiße, kristalline, sublimierbare Substanz übergeht[12]).

2. Verhalten gegen Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen.

a) Einwirkung von Wasser

α) Vermeidung eines Wasserüberschusses.

Erwärmt man Borazol, N-Trimethyl-borazol, B-Trimethyl-borazol oder Hexamethyl-borazol mit Wasser im Molverhältnis 1 : 3 auf 100°, so findet in den beiden ersten Fällen[12])[17]), (Vorhandensein von B—H-Bindungen) unter Entwicklung von 3 Mol Wasserstoff eine Substitution des B-gebundenen H durch OH statt (53), während in den beiden anderen Fällen[14])[17]) (Abwesenheit von B—H-Bindungen) unter Ammoniak- bzw. Methylamin-Abspaltung eine Umwandlung des Borazol- in einen *Boroxol*-Ring erfolgt (54):

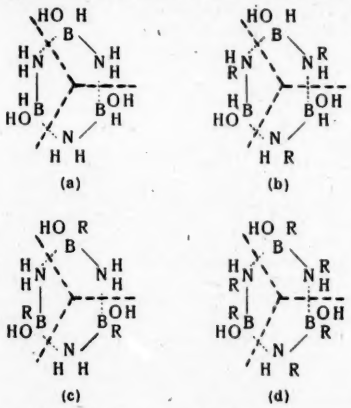


(53)

(54)

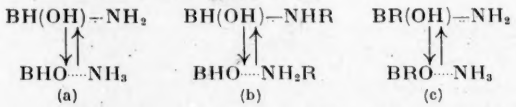
In allen vier Fällen führt dabei die Reaktion über Zwischenstufen, die sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen abfangen oder nachweisen lassen:

Der *Primär*vorgang der Einwirkung von Wasser besteht — vgl. (44) — in der Bildung von Additionsverbindungen des Typus $B_3N_3H_6 \cdot 3\ H_2O$[12][14][17]):



(55)

Sie lassen sich isolieren, wenn man die Umsetzung bei 0° oder Zimmertemperatur vornimmt, und spalten sich, wie in (55) angedeutet, leicht in Borazenmoleküle, entsprechen also dem Reaktionsformeltypus (40). Als „Enol"-Körper stehen die so gebildeten Borazene (56, I) mit den zugehörigen „Keto"-Formen (56, II) im tautomeren Gleichgewicht[14][17]):



so wie etwa der zum Borazen (56a) isostere Vinylalkohol (57a) leicht eine Keto-Enol-Umlagerung zum Acetaldehyd (57b) erleidet:

$$\underset{(a)}{CH(OH)=CH_2} \longrightarrow \underset{(b)}{CHO\text{-}CH_3}. \qquad (57)$$

Der Beweis für die *Aufspaltung**) der Ringverbindungen (55) in Borazene (56, I) und für die *tautomere Umwandlung* der letzteren zu Ammoniakaten des „Boroxins" BHO und deren Methylderivaten (56, II) ergibt sich aus der Boroxolbildung (54) und dem Verhalten gegenüber überschüssigem Wasser. So setzt die — langsam schon bei Zimmertemperatur vor sich gehende — Umwandlung der Bor-*Stickstoff*-Ringe (55c) und (55d) in Ammoniakate des Bor-*Sauerstoff*-Rings (54b) (s. unten) naturgemäß eine vorangehende Lösung der koordinativen (punktierten) Bor-Stickstoff-Ringbindungen voraus, und in gleicher Weise spricht die reversible Addition dreier Mole Wasser durch die Verbindung (55c) bei 0° (S. 216) für eine Aufspaltung der koordinativ gesättigten und daher zur Aufnahme weiteren Wassers nicht befähigten „Cyclohexan"-Ringe (55) in ungesättigte und daher additionsfreudige — vgl. (31) — „Äthylen"-Moleküle (56, I). Der Charakter des Boroxols $(BRO)_3$ (54b) als eines trimeren Boroxins BRO macht andererseits die angenommene tautomere Beteiligung der Boroxin-Ammoniak-Strukturen (56, II) sehr wahrscheinlich.

Beim Erwärmen auf 50—100° spalten die B—H-haltigen Glieder (56a) und (56b) 1 Mol Wasserstoff ab und gehen in die Verbindungen (58) bzw. (59) über[12][17])

$$\underset{(a)}{(HO)B{\equiv}NH} \rightleftharpoons \underset{(b)}{O{=}B{-}NH_2} \qquad (58)$$

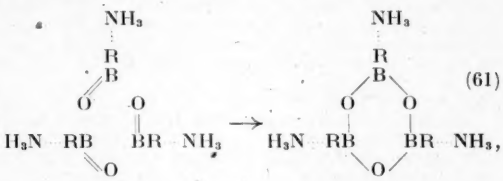
$$\underset{(a)}{(HO)B{\equiv}NR} \rightleftharpoons \underset{(b)}{O{=}B{-}NHR}, \qquad (59)$$

die als „Acetylen"- (a) bzw. tautomere „Keten"-Körper (b) nicht in monomerer, sondern in polymerer Form als Trioxy-borazole — vgl. (53b) — oder deren desmotrope „Carbonyl"-Formen vorliegen dürften. Der Grundkörper (53b) geht bei der Bildungstemperatur in Analogie zum Bromderivat (42b) unter Abspaltung von Wasser schon teilweise in Borstickstoff (34c) über[12]):

$$B(OH)NH \longrightarrow BN + HOH; \qquad (60)$$

das N-Methyl-derivat B(OH)NR ist unter diesen Bedingungen beständig[17]).

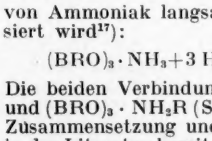
Die B—H-freien Glieder (56c) und (56d), die in ihrer „Keto"-Form (56,II) Ammoniakate des monomeren Methyl-boroxyds BRO („Methyl-boroxin") darstellen und infolge der Abwesenheit von B—H-Bindungen nicht wie die Glieder (56a) und (56b) Wasserstoff abspalten können, gehen beim Erwärmen auf 100° (langsam auch schon bei Zimmertemperatur) in Ammoniakate des trimeren Methyl-boroxyds $(BRO)_3$ („Trimethyl-boroxol") über[14][17]):



(61)

das zwei der koordinativ angelagerten Ammoniak-(Methylamin-)Moleküle schon bei Zimmertemperatur, das dritte erst oberhalb 100° abspaltet (vgl. S. 216).

Zum Unterschied vom leicht hydrolisierbaren freien Boroxol $(BRO)_3$ wird das Methylammoniakat $(BRO)_3 \cdot NH_2R$ von Wasser praktisch nicht angegriffen[14]), während das Ammoniakat $(BRO)_3 \cdot NH_3$ weniger beständig ist und unter Freiwerden von Ammoniak langsam zu Methylborsäure hydrolysiert wird[17]):

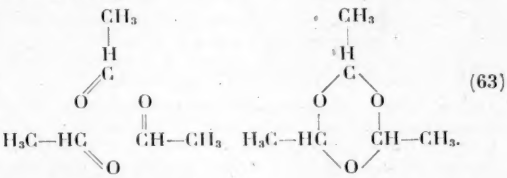


(56)

$$(BRO)_3 \cdot NH_3 + 3\ HOH \longrightarrow 3\ BR(OH)_2 + NH_3. \qquad (62)$$

Die beiden Verbindungen $(BRO)_3 \cdot NH_3$ (Sblp. 129°) und $(BRO)_3 \cdot NH_2R$ (Sblp. 162°) schließen sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften[14][17]) dem in der Literatur bereits bekannten[21]) Trimethylammoniakat $(BRO)_3 \cdot NR_3$ an.

Die Trimerisierung der Methylboroxin-Ammoniakate (56c) und (56d) gemäß (61) entspricht ganz der Trimerisierung des analog gebauten Acetaldehyds (57) zu Paraldehyd:



(63)

*) Ein Nachweis der Spaltung durch Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der Nichtflüchtigkeit und Unbeständigkeit (s. oben) der Verbindungen (56) nicht möglich.

β) Anwendung eines Wasserüberschusses.

Beim Erhitzen mit *überschüssigem* Wasser auf 150° und höher werden die Borazole langsam zur Verbindungsstufe der Borsäure und des Ammoniaks hydrolysiert[8)9)10)12)14)17)]:

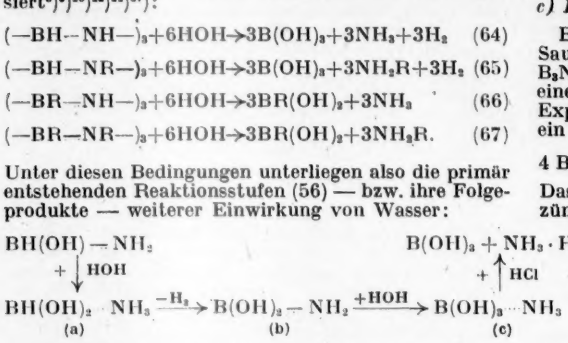
$$(-BH-NH-)_3+6HOH \rightarrow 3B(OH)_3+3NH_3+3H_2 \quad (64)$$

$$(-BH-NR-)_3+6HOH \rightarrow 3B(OH)_3+3NH_2R+3H_2 \quad (65)$$

$$(-BR-NH-)_3+6HOH \rightarrow 3BR(OH)_2+3NH_3 \quad (66)$$

$$(-BR-NR-)_3+6HOH \rightarrow 3BR(OH)_2+3NH_2R. \quad (67)$$

Unter diesen Bedingungen unterliegen also die primär entstehenden Reaktionsstufen (56) — bzw. ihre Folgeprodukte — weiterer Einwirkung von Wasser:



(68)

Rascher und quantitativer erfolgt die Hydrolyse bei Gegenwart von *Säure*, welche das Ammoniak (Methylamin) bindet, das als komplex gebundener Neutralteil — vgl. (56, II) oder (68a) — die Anlagerung von Wasser an das Boratom und damit eine direkte Hydrolyse, z. B. gemäß

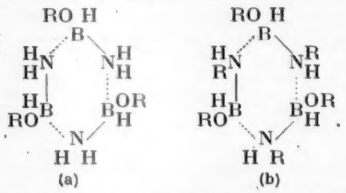
$$BH(OH)_2 \xrightarrow{+HOH} BH(OH)_2 \cdots OH_2 \xrightarrow{-H_2} B(OH)_3 \quad (69)$$

erschwert.

Der angenommene Reaktionsverlauf (68) der Hydrolyse wird dadurch gestützt, daß sich im Falle des Methylderivats $BR(OH)=NH_2$ die Anlagerungsverbindung $BR(OH)_2 \cdots NH_3$ (68a), die infolge der Abwesenheit von B—H-Bindungen keinen Wasserstoff abspalten kann, bei 0° isolieren läßt[17]). Sie spaltet beim Erwärmen auf Zimmertemperatur das angelagerte Wasser wieder ab und trimerisiert sich anschließend (vgl. S. 215) zu Trimethyl-boroxol.

b) Einwirkung von Alkohol und Äther.

Alkohol. Die Einwirkung von *Alkohol* wurde bisher am Beispiel des Grundborazols und N-Trimethyl-borazols untersucht[12)17)]) und führt in Analogie zur Umsetzung mit *Wasser* — vgl. (55) — bei Zimmertemperatur zur primären Bildung von festen, weißen, bei Raumtemperatur nichtflüchtigen Additionsverbindungen der Molekularzusammensetzung 3 : 1:



(70)

Die Verbindung (70a) spaltet bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° analog der Verbindung (55a) — wahrscheinlich wie dort nach Spaltung des Rings — 3 Mol Wasserstoff ab und geht in eine bei 62,5° schmelzende und (extrapoliert) bei 52° sublimierende feste Verbindung der Zusammensetzung und Molekulargröße $B(OR)\equiv NH$ über, die verhältnismäßig geringe Tendenz zur Polymerisation aufweist und oberhalb 200° unter Übergang in Borstickstoff — vgl. (60) — 1 Mol Methylalkohol abspaltet[12]):

$$B(OR)NH \longrightarrow BN+ROH. \quad (71)$$

Die bisher nicht näher untersuchte Verbindung (70b) dürfte beim Erwärmen in analoger Weise Wasserstoff abgeben und sich hierbei in ein thermisch stabiles Reaktionsprodukt $B(OR)\equiv NR$ umwandeln.

Äther. Das Grundborazol $B_3N_3H_6$ reagiert bei Zimmertemperatur im Laufe von 2 Tagen nicht mit Methyläther[12]). Bei 14tägigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 70° bildet sich eine durchsichtige glasartige Substanz, die bisher nicht genauer untersucht wurde[12]). Das Hexamethyl-borazol $B_3N_3R_6$ setzt sich bei 24stündigem Erwärmen auf 70° nicht mit Äthyläther um[14]).

c) Einwirkung von elementarem Sauerstoff.

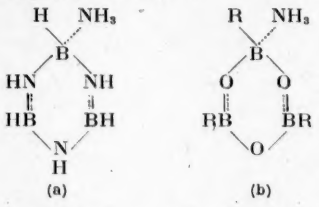
Bei Raumtemperatur reagiert $B_3N_3H_6$ nicht mit Sauerstoff[10]). Zündet man dagegen ein Gemisch von $B_3N_3H_6$-Dampf und überschüssigem Sauerstoff durch einen elektrischen Funken, so beobachtet man eine Explosion mit grünlich-violetter Flamme, wobei sich ein fester Beschlag von Borsäure abscheidet[10]):

$$4\,B_3N_3H_6 + 15\,O_2 \longrightarrow 6\,B_2O_3 + 6\,N_2 + 12\,H_2O. \quad (72)$$

Das feste Hexamethyl-borazol $B_3N_3R_6$ brennt angezündet nicht weiter[14]).

3.) Verhalten gegen Stickstoffverbindungen.

Ammoniak. Läßt man Ammoniak bei —20 bis —30° einige Stunden lang auf $B_3N_3H_6$ einwirken, so wird ohne Wasserstoffentwicklung und unter Bildung eines nichtflüchtigen, glasigen, in flüssigem Ammoniak löslichen Produkts rund 1 Mol NH_3 aufgenommen[10)12)] (73a). Die Reaktion entspricht offensichtlich der Mono-Ammoniakat-Bildung (73b) des Boroxols $B_3O_3R_3$ (vgl. S. 215):



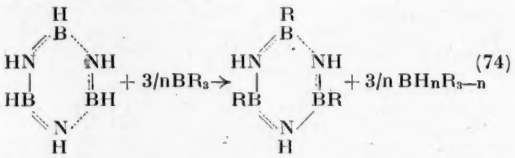
(73)

Mehrtägige Einwirkung von überschüssigem NH_3 bei Zimmertemperatur führt zu langsamer Aufnahme weiteren Ammoniaks und Bildung einer weißen, amorphen, festen Masse, die sich im Verlaufe einiger Tage immer dunkler färbt und schließlich fast schwarz wird[12]). Beim Erhitzen spalten die Ammoniak-Additionsverbindungen Wasserstoff ab[10)12)]. Die Reaktionen verdienen nähere Untersuchung.

Amine. Auch mit Aminen treten interessante Umsetzungen ein, die bis jetzt noch nicht näher verfolgt wurden. So entsteht bei zweistündigem Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Borazol und *Dimethylamin* auf 130° unter Entwicklung von 1 Mol Wasserstoff und gleichzeitiger Bildung einer glasigen, nichtflüchtigen Masse eine in langen, farblosen Nadeln kristallisierende, bei Zimmertemperatur im Hochvakuum schwerflüchtige Substanz, die bei mehrstündigem Erwärmen auf 120° in das Borazen $BH_2=NR_2$ (vgl. S. 186) übergeht[13]). Mit überschüssigem *Trimethylamin* tritt Borazol bei Zimmertemperatur im Verlaufe von 2 Tagen nicht in Reaktion[12]). Bei 14tägigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50—60° wird das Borazol in eine zähe, gallertartige, bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Masse übergeführt[12]).

4. Verhalten gegen Borverbindungen.

Erwärmt man Borazol mit Bormethyl im Molverhältnis 1 : 1 24 Stunden lang auf 100°, so werden rund 60% des Borazols in B-Trimethyl-borazol übergeführt[9)] (vgl. S. 213):



(74)

($n \approx 2$). Daneben entstehen kleinere Mengen (~5%) B-Mono- und B-Dimethylborazol. Der Rest des Borazols (~35%) geht unter Wasserstoffentwicklung in

nichtflüchtige, wasserstoffärmere Produkte der ungefähren Bruttozusammensetzung „BNH" über. Bei Anwendung eines Borazolüberschusses nimmt die relative Menge des Mono- und Dimethyl-borazols zu. Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 200—225° vermindert die Ausbeute an Methylborazolen zugunsten der Entstehung fester Produkte, bei deren unter H_2- und CH_4-Entwicklung vor sich gehender Bildung in diesem Falle auch die nach (74) entstehenden Methylborine BH_nR_{3-n} verbraucht werden. In analoger Weise können, nur mit schlechterer Ausbeute, die B-gebundenen H-Atome des Borazols mit Hilfe von *Aminobormethyl* $BR_2(NH_2)$ durch Methylgruppen R ersetzt werden[8]).

Die Übertragung der Substitutionsreaktion (74) auf das N-Methyl-borazol $B_3N_3H_5R$[9]) ermöglichte die Gewinnung von NB-Dimethyl-, NBB-Trimethyl- und NBBB-Tetramethyl-borazol (vgl. Tab. 5). Eine Übertragung auch auf das N-Dimethyl- und N-Trimethyl-borazol wäre zwecks Gewinnung der bis jetzt noch fehlenden, aber theoretisch ableitbaren (vgl. S. 188) Methylhomologen des Borazols (NNB-Trimethyl-, NNBB-Tetramethyl-, NNBBB-Pentamethyl-, NNNB-Tetramethyl- und NNNBB-Pentamethyl-borazol) von Interesse.

5. *Katalytische Hydrierung.*

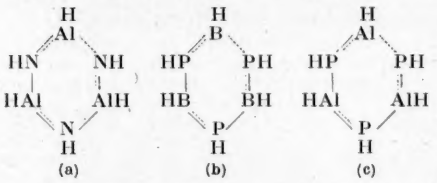
Während sich Benzol katalytisch zu Hexahydrobenzol hydrieren läßt, wird Borazol bei 40—50° von Wasserstoff in Gegenwart eines Palladium-Katalysators zu wasserstoffärmeren, höherkondensierten Systemen *dehydriert*[12]):

$$B_3N_3H_6 + nH \longrightarrow (B_3N_3H_{6-n})_x + nH_2. \quad (75)$$

So entstand beispielsweise bei 15stündigem Umpumpen eines gasförmigen $B_3N_3H_6/H_2$-Gemisches (Molverhältnis 1 : 10) über erwärmten, 25%igen, mit Wasserstoff absorptiv gesättigten Palladiumasbest unter Neubildung von 1.8 Mol H_2 je Mol $B_3N_3H_6$ eine nichtflüchtige, weiße, feste Verbindung der Bruttozusammensetzung „$BNH_{0.8}$", in welcher eine Vorstufe zum Borstickstoff „BN" (34c) vorliegen dürfte. Bei höherer Temperatur (190°) und Verwendung eines Nickelkatalysators findet parallel zur dehydrierenden Kondensation unter *Verbrauch* von Wasserstoff eine Ammoniakbildung, also Aufsprengung von —B—N—B-Bindungen statt[12]).

C. *Zur Frage der Existenz element-homologer Borazole.*

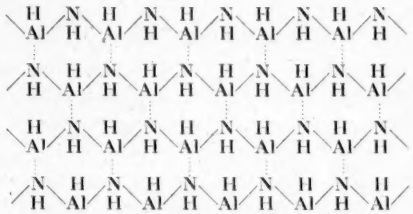
Die Existenz und Beständigkeit des Borazols $B_3N_3H_6$ und seiner Methylhomologen legt die Frage nahe, ob sich im Borazolmolekül das Bor und der Stickstoff durch die Element-Homologen *Aluminium* und *Phosphor* ersetzen lassen, d. h. ob auch ein benzol-analoges „Alazol" $Al_3N_3H_6$ (76a), „Borphosphol" $B_3P_3H_6$ (76b) oder „Alphosphol" $Al_3P_3H_6$ (76c) existenzfähig ist:



(76)

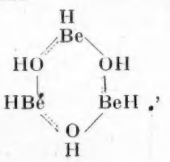
Die bisherigen Experimentalergebnisse verneinen diese Frage:

Setzt man in Analogie zur Darstellung des Borazols und seiner Methylhomologen (S. 184) Aluminiumwasserstoff AlH_3[29]) oder Aluminiummethyl AlR_3 mit Ammoniak[27])[35]) oder Methylamin[35]) um, so entstehen unter Wasserstoff-*) bzw. Methanentwicklung**) an Stelle von Ringverbindungen des Typus (76a) hochmolekulare Kondensationsprodukte entsprechender Bruttozusammensetzung — $(AlHNH)_x$, $(AlRNH)_x$, $(AlRNR)_x$, —, in welchen in Analogie zu (34a) langgliedrige, zum Unterschied von dort durch koordinative Bindungen miteinander verknüpfte —AlH—NH— (bzw. —AlR—NH— oder —AlR—NR—)-Ketten vorliegen dürften*):


(77)

In gleicher Weise erhält man beim Erhitzen von Borin BH_3 und Phosphin PH_3 auf 200° an Stelle eines Borphosphols (76b) ein hochkondensiertes, nichtflüchtiges Produkt[23]) vom Typus (77). Wie in zahlreichen anderen Fällen**) macht man also auch hier die Beobachtung, daß die Elemente der zweiten Elementperiode zum Unterschied von denen der ersten keine Neigung zur Betätigung von Doppelbindungen (76) zeigen und der Bildung solcher Mehrfachbindungen durch Polymerisation zu hochmolekularen Gebilden (77) ausweichen. Noch unwahrscheinlicher als die Existenz eines Alazols und Borphosphols ist hiernach die Existenz einer Aluminium-Phosphor-Verbindung $Al_3P_3H_6$.***)

Weiterhin dürfte die Bildung einer isosteren Benzol-Verbindung mit den Elementen *Beryllium* und *Sauerstoff* („Beroxol" $Be_3O_3H_6$), die als Glieder der ersten Achterperiode an sich zur Ausbildung von Doppelbindungen befähigt sind:


(78)

wegen der geringen Neigung des Sauerstoffs zur Vierbindigkeit kaum möglich sein.

Man darf daher wohl den Schluß ziehen, daß *die Benzol-Isosterie des Borazols ein einzelstehender Fall ist, der nur durch das Zusammenwirken mehrerer glücklicher Umstände* (gleiche Elektronenzahl und Summe der Atomradien von C + C und B + N, Fähigkeit des Bors und Stickstoffs zur Vierbindigkeit und Doppelbindung) *ermöglicht wird.*

Eingegangen am 31. März 1948.

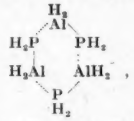
*) Die Wasserstoffabspaltung aus dem „*Alazan*" $AlH_3 \cdots NH_3$ erfolgt bereits bei 0°[27]), also wesentlich leichter als bei dem Borazan $BH_3 \cdots NH_3$ (S. 185). Das Alazan selbst kann durch Einwirkung von Trimethylamin auf $Al(BH_4)_3 \cdot NH_3$ gewonnen werden[27]): $Al(BH_4)_3 \cdot NH_3 + 3\,NR_3 \longrightarrow AlH_3 \cdot NH_3 + 3\,BH_3 \cdot NR_3$.

**) Die Methanabspaltung aus den Alazanen $AlR_3 \cdots NH_3$ und $AlR_3 \cdots NH_2R$ erfolgt wesentlich leichter als bei den homologen Borazanen $BR_3 \cdots NH_3$ und $BR_3 \cdots NH_2R$[35]).

*) Auch Borazol geht bei sehr langem Stehen spurenweise in höherkondensierte Produkte unveränderter Bruttozusammensetzung „BNH_x" über[10]). Zum Unterschied von (77) dürfte diesen aber die Kettenstruktur (34a) zukommen, da Bor als Glied der ersten Elementperiode zum Unterschied vom Aluminium zur Betätigung doppelter Bindungen befähigt ist. — Beim Erhitzen geht die Verbindung (77) unter Wasserstoffabspaltung in Aluminiumnitrid über. Die Nitridbildung erfolgt dabei wesentlich leichter als im Falle der homologen Verbindung $(BNH_2)_x$ (34a).

**) Vgl. E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 24. und 25. Auflage, Berlin 1947 (Doppelbindungsregel).

***) Das Hexahydro-derivat von (76c):



das zum Unterschied von (76c) keine Doppelbindungen enthält, ist erwartungsgemäß in Form der Methylverbindung $(AlR_2—PR_2)_3$ existenzfähig (N. Davidson und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **64**, 316 (1942)).

Borazol-Arbeiten
(alphabetisch geordnet).

[1]) Bauer, S. H., J. Amer. chem. Soc. **60**, 524 (1938).
[2]) Crawford, B. L., und Edsall, J. T., J. chem. Phys. **7**, 223 (1939).
[3]) Jones, R. G., und Kinney, C. R., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1378 (1939).
[4]) Kinney, C. R., und Kolbezen, M. J., J. Amer. chem. Soc. **64**, 1584 (1942).
[5]) Platt, J. R., J. chem. Phys. **15**, 598 (1947).
[6]) Ramaswamy, K. L., Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **2**, 364 (1935).
[7]) —, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **2**, 630 (1935).
[8]) Schlesinger, H. I., Horvitz, L., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **58**, 409 (1936).
[9]) Schlesinger, H. I., Ritter, D. M., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **60**, 1296 (1938).
[10]) Stock, A., und Pohland, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2215 (1926).
[11]) Stock, A., und Wierl, R., Z. anorg. allg. Chem. **203**, 228 (1931).
[12]) Wiberg, E., und Bolz, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 209 (1940).
[13]) — —, noch unveröffentlicht.
[14]) Wiberg, E., und Hertwig, K., Z. anorg. Chem. **255**, 141 (1947).
[15]) — —, Z. anorg. Chem. **257**, 138 (1948).
[16]) — —, noch unveröffentlicht.
[17]) Wiberg, E., Hertwig, K., und Bolz, A., Z. anorg. Chem. **256**, 177 (1948).

Sonstige Literatur.

[18]) Bauer, S. H., und Beach, J. Y., J. Amer. chem. Soc. **63**, 1394 (1941).
[19]) Brown, H. C., Science **103**, 385 (1946).
[20]) Brown, H. C., Bartholomay jr., H., und Taylor, M. D., J. Amer. chem. Soc. **66**, 435 (1944).
[21]) Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **62**, 2228 (1940).
[22]) Burg, A. B., und Schlesinger, H. I., J. Amer. chem. Soc. **59**, 780 (1937).
[23]) Gamble, E. L., und Gilmont, P., J. Amer. chem. Soc. **62**, 717 (1940).
[24]) Schlesinger, H. I., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **60**, 290 (1938).
[25]) Schlesinger, H. I., Flodin, N. W., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1078 (1939).
[26]) Schlesinger, H. I., Ritter, D. M., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **60**, 2297 (1938).
[27]) Schlesinger, H. I., Sanderson, R. Th., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **62**, 3421 (1940).
[28]) Schlesinger, H. I., und Walker, A. O., J. Amer. chem. Soc. **57**, 621 (1935).
[29]) Stecher, O., und Wiberg, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 2003 (1942).
[30]) Stock, A., „Hydrides of Boron and Silicon", Ithaca (1933).
[31]) Stock, A., und Pohland, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 90 (1929).
[32]) Stock, A., und Wiberg, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1711 (1932).
[33]) Stock, A., Wiberg, E., und Martini, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2927 (1930).
[34]) Wiberg, E., FIAT-Review of German Science 1939—1946, Inorganic Chemistry, Port I (1948).
[35]) Wiberg, E., und Bolz, A., noch unveröffentlicht.
[36]) Wiberg, E., Bolz, A., und Buchheit, P., Z. anorg. Chem. **256**, 285 (1948).
[37]) Wiberg, E., und Buchheit, P., noch unveröffentlicht.
[38]) Wiberg, E., und Hertwig, K., noch unveröffentlicht.
[39]) Wiberg, E., und Schuster, K., Z. anorg. allg. Chem. **213**, 77 (1933).
[40]) — —, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 89 (1933).

Kurze Originalmitteilungen.

Molekül oder Molekel?

Bei naturwissenschaftlichen Vorträgen hört man den einen Redner von Molekülen, den andern von Molekeln sprechen. Ja, es kommt vor, daß sich derselbe Redner beider Worte abwechselnd bedient. Jeder Hörer weiß zwar, daß damit dasselbe gemeint ist. Aber ist es notwendig, denselben Begriff mit zwei verschiedenen Worten zu bezeichnen, was besonders auf den Anfänger verwirrend wirken muß? Es lohnt sich wohl eine kurze Überlegung darüber, welches von den beiden Worten das richtigere ist und deshalb auch nur allein anzuwenden sein dürfte.

Obwohl Avogadro seine Hypothese in einer angesehenen und verbreiteten französischen Zeitschrift[1]) veröffentlichte, blieb sie doch lange unbeachtet, und es hat fast ein halbes Jahrhundert gedauert, bis sich die Vorstellungen über Atome und Molekeln völlig klärten. Das Hauptverdienst hierbei kommt der kurzen Abhandlung zu, die Cannizzaro im Jahre 1858 unter dem Titel veröffentlichte: „Sunto di un corso di filosofia chimica"[2]). Als Sonderdrucke dieser klärenden Darstellung an die Teilnehmer der im September 1860 nach Karlsruhe einberufenen internationalen Chemikerversammlung verteilt wurden, fiel es diesen, wie Lothar Meyer schreibt, „wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden, und das Gefühl ruhiger Sicherheit trat an ihre Stelle".

Während Avogadro in seiner Abhandlung von „molecules élémentaires" gesprochen hatte, von denen die „molécules intégrantes" zusammengesetzt werden, verwendete man im Deutschen die von Dalton 1803 erneut in die Chemie eingeführte Bezeichnung „Atom", übernahm man das französische Wort „la molécule" sonderbarerweise als „das Molekül" in die deutsche Sprache. Das Wort stammt aus dem lateinischen „molecula", dem Diminutivum von „moles" = „Masse", und ist auch mit dem richtigen weiblichen Artikel ins Französische übernommen worden. Auf wen der verkehrte sachliche Artikel „das" zurückzuführen ist, wird sich kaum noch feststellen lassen. Auf jeden Fall brauchen wir, wenn wir ein Fremdwort aus dem Lateinischen ins Deutsche übernehmen, nicht den Umweg über das Französische. Das Wort „Muskel" leitet sich z. B. ab von dem lateinischen „musculus", dem Diminutivum von „mus" = Maus. Wir sprechen aber nicht vom „Müskül" oder vom „Müskel" — das französische Wort heißt „muscle" —, sondern von dem verdeutschten „Muskel". Warum sollen wir mit einem der Grundbegriffe der Physik und Chemie die „französischen Eierschalen" mitschleppen? Bei näherer Überlegung finden wir also, daß die Bezeichnung „das Molekül" auch in der richtigeren Form „die Molekül" keine Berechtigung hat. Das Wort gehört zu den sogenannten Sprachdummheiten, über die vor mehr als einem halben Jahrhundert G. Wustmann ein ganzes Buch geschrieben hat[3]). Es dürfte wohl das richtige sein, wenn wir das französische „Molekül" beiseite lassen und das lateinische Wort „molecula" ins Deutsche übernehmen als

„die Molekel".

Mühle Hollenstedt über Northeim i. Hann.

Georg Lockemann.

Eingegangen am 11. September 1948.

[1]) Journal de Physique, de Chimie, de l'Histoire naturelle et des Arts Bd. 73, S. 58—76 (1811).
[2]) Nuovo Cimento Bd. 7, S. 321, (1858).
[3]) Allerhand Sprachdummheiten. Kleine deutsche Grammatik des Zweifelhaften, des Falschen und des Häßlichen. Von Dr. Georg Wustmann. (Drittes Zehntausend, Leipzig 1891.)

Die thermische Entmischung von Gasen bei hohem Druck.

Die thermische Entmischung einiger Gaspaare wurde im Druckbereich von 1 bis 80 atm bestimmt. Das zu untersuchende Gemisch befand sich in zwei übereinanderliegenden Stahlzylindern, deren Temperatur auf 160° bzw. 20° C konstant gehalten wurde. Die beiden Gefäße standen über ein kurzes engeres Stahlrohr in Verbindung. Nach der Einstellung des stationären Zustandes wurden unten und oben Gasproben entnommen und nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode oder chemisch analysiert. Die Analysengenauigkeit betrug in beiden Fällen etwa ± 0,1%. Das Ergebnis der Messungen ist in der Tabelle zusammengestellt.

Nach unserer Ansicht ist die starke Druckabhängigkeit der thermischen Entmischung im wesentlichen die Folge eines von der Chapman-Enskogschen Thermodiffusion[1]) unabhängigen Entmischungseffektes, der auf dem Unterschied der thermischen Zustandsgleichungen beider Mischungspartner, d. h. also auf dem Unterschied ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten beruht. Der hauptsächlich bei hohem

Druck in Erscheinung tretende Effekt unterstützt in den oben aufgeführten Fällen die Thermodiffusion, da jeweils das schwerere Gas den größeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt.

Um die entwickelte Vorstellung zu prüfen, haben wir weiter die thermische Entmischung eines aus gleichen Teilen zusammengesetzten Stickstoff/Ammoniakgemisches untersucht, bei dem die beiden Entmischungsprozesse gegeneinander arbeiten müssen, da das leichtere NH_3 sich mit zunehmender Temperatur stärker ausdehnt als der Stickstoff.

Druck atm	Entmischung H_2/CO_2	H_2/N_2	N_2/CO_2
1	2,8%	2,9%	0,55%
16	3,5%	—	0,8 %
26	4,2%	3,0%	1,0 %
50	6,1%	3,2%	1,7 %
80	9,0%	3,8%	3,1 %

Die thermische Entmischung einiger Gaspaare in Abhängigkeit vom Druck. Das mittlere Mischungsverhältnis war in allen Fällen etwa 1 : 1.

Um mit kleinen Temperaturdifferenzen auskommen zu können, wurde mit einem Clusius-Dickelschen Trennrohr[2]) gearbeitet. Während sich in dem 1,5 m langen Rohr bei einer Temperaturdifferenz von 60° und Atmosphärendruck eine Entmischung mit normalem Vorzeichen von 1,2% ergab (Ammoniak reichert sich am oberen Rohrende an), wurde mit der gleichen Temperaturdifferenz bei 4 atm eine Entmischung von 4,0%, aber entgegengesetztem Vorzeichen erzielt (Ammoniak reichert sich unten an). Bei 1,8 atm kompensierten sich beide Effekte, d. h., es trat überhaupt keine Entmischung ein.

Die Existenz des von der Thermodiffusion unabhängigen Entmischungseffektes dürfte damit experimentell nachgewiesen sein. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der eigentlichen Thermodiffusion ist auf dem Weg über die Bestimmung der thermischen Entmischung erst möglich, wenn die genaue Größe der hier beschriebenen Erscheinung bekannt ist.

Marburg/L., Physikalisches Institut der Universität.

E. W. Becker, A. Schulzeff.

Eingegangen am 26. August 1948.

[1]) Vgl. z. B. die Zusammenfassung von Chapman, S., Proc. Royal Soc. **177**, 38 (1941).
[2]) Clusius, K. und Dickel, G., Z. physik. Chem. **44**, 397 (1939).

Wärmeübergang an nassen Oberflächen.

Der Wärmeübergang von Luft (L) zu einem festen Körper (Wand W) ist gegeben durch die Wärmemenge Q, die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchtritt:

$$Q = \alpha\,(T_L - T_W). \qquad (1.\ t)$$

Die so definierte Wärmeübergangszahl α ist innerhalb nicht zu großer Temperaturbereiche und bei ausreichender Ventilation konstant, im besonderen unabhängig von der Temperatur[1]).

Für feuchte Oberflächen gilt jedoch[2]):

$$Q = \alpha\,(\Theta_L - \Theta_W). \qquad (1.\ f)$$

Dabei ist $\Theta = T + 1560.\,(e/p)$, mit e = Wasserdampfdruck, p = Luftdruck, T = absolute Temperatur, die „Äquivalenttemperatur" der Meteorologie, ein Maß für den gesamten, auch latenten Wärmeinhalt der feuchten Luft[3]). Praktisch ist die Gleichung in dieser Form aber noch nicht brauchbar, da α in Gleichung (1. f) keiner Messung zugänglich ist.

Betrachten wir zunächst den speziellen thermischen Ausgleichsvorgang (I), bei dem eine *feuchte Wand geringer Wärmekapazität* sich in einem Luftstrom gleichbleibender Temperatur befindet. Dann wird nach unendlich langer Zeit die Wand die Äquivalenttemperatur der Luft angenommen haben:

$$\Theta_{W\infty} = \Theta_L. \qquad (2.\ I)$$

Gl. (1. f) mit ihrer Temperaturdifferenz zweier verschiedener Medien zum gleichen Zeitpunkt entspricht also eine Gl. (3. I), in der nur die Temperatur und der Wasserdampfdruck der Wand, aber zu verschiedenen Zeiten vorkommen:

$$Q = \alpha\,(\Theta_{W\infty} - \Theta_W). \qquad (3.\ I)$$

Spezialisiert man von einer „feuchten" auf eine „*nasse*" Oberfläche, die stets genügend Feuchtigkeit nachliefert, so ist für e_W der (nur von der Temperatur abhängige) Sättigungsdampfdruck E_W einzusetzen.

Formt man die Dampfdruckdifferenz in Gl. (3. I) nach dem Taylorschen Satz um, so ergibt sich:

$$Q = \beta\,(T_{W\infty} - T_W), \text{ mit} \qquad (4.\ I)$$

$$\beta = \alpha \cdot A, \text{ und } A = 1 + (1560/p)\, d\,E_W/d\,T. \qquad (5.\ I)$$

Die „nasse" Wärmeübergangszahl β ist damit auf die „trockene" α zurückgeführt[4]). Die rein formale Einführung einer mit (1. t) gleichlautenden[5]) Gl. (4. I) ergibt so die unmittelbar der Messung zugängliche Konstante β, die sich in ihren Eigenschaften aber wesentlich von α unterscheidet. Das ist nicht immer genügend beachtet worden[6]). Mit Hilfe der Magnusschen Formel[7]) läßt sich A berechnen. Um 0° C herum gilt die Näherung:

$$A = 1 + 114\,(E_W/p). \qquad (6.\ I)$$

β ist also, im Gegensatz zu α, durch den Faktor $E_W\,(T)$ sehr stark (exponentiell) von der Wandtemperatur abhängig. Außerdem hängt β wegen des Faktors A in durchaus anderer Weise als α von p ab[8]). Der Wasserdampfdruck der Luft e_L ist gemeinsam mit Θ_L durch (2. I) eliminiert worden. Er spielt bei β daher keine Rolle mehr[9]). Alle diese Eigenschaften von β konnten durch Trägheitsversuche an feuchten Thermometern[10]) quantitativ nachgewiesen und damit Gl. (5. I) bestätigt werden. Früher aufgetretene Unsicherheiten[11]) [12]) über die Temperatur- und Druckabhängigkeit von β sind damit jetzt als beseitigt anzusehen.

Von der Fülle der Anwendung von Gl. (5. I) seien nur andeutungsweise einige genannt: Abkühlung nasser Tier-[13]) oder Pflanzenoberflächen, von Wald[14]) im Wind (Physiologie, Mikro-Bioklimatologie), Trägheit feuchter Thermometer[10]) im Aßmann-Psychrometer (Meteorologie) und in chemischen und technischen Apparaturen (chemische Technologie), Temperaturänderungen in Gradierwerken, bei der Milcheintrocknung (chemische Technologie).

Die für die Anschauung überraschende Unabhängigkeit der nassen Wärmeübergangszahl β von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist wesentlich bedingt durch die Annahme geringer Wärmekapazität des festen Körpers (Fall I). Das zeigt die Betrachtung des entgegengesetzten *Ausgleichsvorganges (II) fester Wandtemperatur (große Wärmekapazität)* und variabler Lufttemperatur. An Stelle von (2. I) und (3. I) treten:

$$\Theta_W = \Theta_{L\infty} \qquad (2.\ II) \qquad\qquad Q = \alpha\,(\Theta_L - \Theta_{L\infty}) \qquad (3.\ II)$$

Mit $e = f_L \cdot T/289$ und konstanter absoluter Luftfeuchte f_L (Gramm Wasser in 1 m³ Feuchtluft[15]) wird, wenn e und p in Torr = mm Hg gemessen werden:

$$Q = \gamma\,(T_L - T_{L\infty}) \text{ mit} \qquad (4.\ II)$$

$$\gamma = \alpha \cdot B, \text{ und } B = 1 + 5{,}4\,(f_L/p). \qquad (5.\ II)$$

Der Faktor B ist im Gegensatz zu A unabhängig[16]) von den Feuchteeigenschaften der Wand und damit auch der Wandtemperatur und enthält außer p lediglich die absolute Feuchte f_L der Luft. B liegt meistens wesentlich näher bei 1 als A. *Beispiele* für $p = 1$ Atmosphäre: Es wird für: — 20° C $A = 1{,}2$ (Wasser, Eis); 0° C $A = 1{,}7$ (Wasser) 1,9 (Eis); + 20° C $A = 3{,}2$; + 40° C $A = 7{,}0$ und für $f_L = 3$ gr/m³ $B = 1{,}0$; $f_L = 15$ gr/m³ $B = 1{,}1$.

Auch für Gl. (5. II) seien einige Anwendungen genannt. Temperaturänderung eines Luftstromes über dem Ozean[17]) (Ozeonographie), über trockener oder feuchter Erdoberfläche[14]) (Geophysik), über Großstädten[18]) (Klimatologie), auf seinem Wege über die Schleimhäute in den Lungen (Physiologie).

Gekoppelt mit dem Wärmeübergang ist die verdunstete Wassermenge: Sie ist für die implizit in A bzw B enthaltene „Verdunstungskälte" allein verantwortlich und läßt sich durch weitere Rechnungen[19]) bestimmen.

Weil/Rhein Fritz Rössler.

Eingegangen am 16. Juli 1947.

[1]) Bosch, M. ten, Die Wärmeübertragung, S. 53, 98f., Berlin (1936).

[2]) Robitzsch, M., in E. Kleinschmidt, Handbuch der meteorologischen Instrumente, S. 204f, Berlin (1935).

[3]) Diese Gleichung gilt durchaus nicht nur in der Psychrometertheorie (Literaturangaben bei 2 a. a. O.), sondern auch für großräumige Austauschvorgänge (Zitat 18). Das hängt damit zusammen, daß in molekularen Dimensionen Wärmeleitungs- und Diffusionskoeffizient unter sich und beim Austausch alle Kenngrößen untereinander den gleichen Wert haben, also in einem Ausdruck $a\Theta$ zusammengefaßt werden können.

[4]) In Bericht 7 des Marineobservatoriums (1944) legt W. Krull durchgehend Gl. (1.f) und damit das konstante a zugrunde.

[5]) Diese hier zwangsläufig sich ergebende Definition entspricht zwar nicht genau der Form von (1.t), aber dafür dem experimentellen Bestimmungsverfahren der nassen Übergangszahl aus der Trägheit feuchter Thermometer.

[6]) Gehlhaar, W., Die meteorologischen Meßelemente der Marineradiosonde. Archiv der Deutschen Seewarte und des Marineobservatoriums, Bd. **62**, Nr. 1, Hamburg (1942).

[7]) Tetens, O., ZS. f. Geophysik **6**, 297 (1930).

[8]) So ergeben Experiment und Rechnung übereinstimmend die weitgehende Unabhängigkeit der Trägheit eines feuchten Thermometers vom Druck (s. Zitat 10 und 19).

[9]) Wohlgemerkt ist nur β von e_L unabhängig, wegen der zweckmäßigen Definition durch Gl. (4.1); nicht aber Q, wegen $\Theta_{W\infty} = \Theta_L$.

[10]) Rößler, F., Über die Trägheit von feuchten Thermometern (erscheint demnächst in den Annalen der Meteorologie).

[11]) Wagner, A., Gerl. Beitr. Geophysik **34**, 85 (1931). — Robitzsch, M., Gerl. Beitr. Geophysik **37**, 89 (1932).

[12]) Büttner, K., Physikalische Bioklimatologie, Leipzig (1938).

[13]) Pfleiderer, H., Büttner, K., Bioklimatologie in H. Vogt, Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde, Berlin (1940).

[14]) Geiger, R., Das Klima der bodennahen Luftschicht, Braunschweig (1942).

[15]) Robitzsch, M., a. a. O., S. 203 bzw. 217.

[16]) Hier gilt das den Anm. [5]) und [9]) Entsprechende.

[17]) Exner, F. M., Dynamische Meteorologie, S. 142, Wien (1925).

[18]) Schmidt, W., Der Massenaustausch in Luft und verwandte Erscheinungen, S. 44, Hamburg (1935).

[19]) Rößler, F., Wärmeübergang an feuchten Oberflächen und Verdunstung (erscheint demnächst in Bergbau und Energiewirtschaft).

Quantitative polarographische Bestimmung des Acetaldehyds.

Im Rahmen physiologisch-chemischer Arbeiten beabsichtigten wir, die Milchsäurebestimmung nach Lieb-Zacherl[1]) bzw. Friedemann c. s.[2]) dadurch empfindlicher zu gestalten, daß der nach dieser Methode durch Permanganatoxydation in Gegenwart von Mangansulfat erhaltene und in eine Bisulfitvorlage überdestillierte Acetaldehyd polarographisch bestimmt wird.

Die erhaltene Acetaldehydlösung wird nach Freisetzen des Aldehyds durch LiOH unmittelbar polarographiert, wobei die 2.10^{-2} m $LiSO_3$-LiOH-Lösung als Leitsalz fungiert und außerdem gleichzeitig den Luftsauerstoff aus der Lösung entfernt, der durch die bei seiner vorherlaufenden Reduktion stattfindende OH'-Anhäufung am Hg-Tropfen wegen der p_H-Abhängigkeit der Acetaldehydstufe stören würde.

Zur Untersuchung der p_H-Abhängigkeit der Acetaldehyd-Stufenhöhe wurden verschiedene Pufferlösungen verwandt, in denen Lithium als einziges Kation vorliegt. Da uns wegen der oben erwähnten praktischen Anwendung lediglich die p_H-Abhängigkeit im alkalischen Gebiet interessierte, untersuchten wir besonders diesen Teil der p_H-Skala. Orientierende Versuche im sauren Gebiet ergaben wachsende Stufenhöhen mit abnehmendem p_H-Wert. Im alkalischen Gebiet fanden wir von $p_H \cong 8$ steil ansteigende Werte. Die Strom-p_H-Kurve erreicht ihr Maximum bei $p_H = 9$ bis 10. Ihr Wert entspricht hier nahezu dem „hypothetischen" Grenzstrom, verglichen mit dem Grenzstrom einer äquimolaren $MnCl_2$-Lösung.

Das Halbstufenpotential $\pi_{1/2}$ der Acetaldehydwelle beträgt bei $p_H = 10$ —1,80 V; es hat negativen Temperaturkoeffizienten und scheint bei p_H-Erhöhung je Einheit im neutral-alkalischen Gebiet um $\ll 58$ mV— einer reversiblen Reduktion des Aldehyds zu Dimethylglykol[3]) widersprechend — zu negativeren Werten verschoben zu werden. Smoleř[4]) fand $\pi_{1/2} = -1{,}77$ V bei neutraler und alkalischer Reaktion. $\pi_{1/2}$ ist konzentrationsunabhängig. Die Messungen wurden im Diaphragmagefäß gegen n-Kalomelelektrode durchgeführt.

Beim Polarographieren einer Acetaldehydlösung gegebener Konzentration im verschlossenen Gefäß bei Konstanz von Temperatur und p_H nimmt die Stufenhöhe mit der Zeit ab. Bei Aufnahme der gleichen Lösung in Intervallen von 3 bis 5 Minuten (Reaktionsdauer etwa 20 Minuten) erhielten wir gute Abklingungskurven, die in erster Näherung den Gesetzen der monomolekularen Reaktion gehorchen. Wir extrapolierten den Anfangswert nach der Formel der Reaktion erster Ordnung und legten diese Werte den oben beschriebenen Strom-p_H-Kurven zugrunde. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom p_H-Wert, die eventuell Rückschlüsse auf die Art der vorliegenden Reaktion gestattet: die k-p_H-Kurve steigt von $p_H \cong 7$ nach $p_H \cong 10$ an. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion zu $k^{25°} \cong 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Min^{-1} für $p_H = 9{,}5$ ermittelt, d. h. die Reaktion hat hier eine Halbwertszeit von etwa 53 Minuten.

Wir erhielten auf Grund der extrapolierten Anfangswerte eine Acetaldehyd-Eichgerade für Werte von $< 10^{-5}$ m an aufwärts, die streng linear verläuft und den Koordinaten-Nullpunkt schneidet. Zur exakten Ermittlung der Acetaldehydkonzentration ist also auf den Wert für die Zeit $t = 0$ zu extrapolieren.

Die Ergebnisse hinsichtlich Strom-p_H-Kurve und Halbstufenpotential sind den von Bieber und Trümpler[5]) an Formaldehyd erhaltenen sehr ähnlich. Die Annahme eines die Stufenhöhe dirigierenden p_H-abhängigen „Reaktionsgeschwindigkeitsstromes" (nach Brdička und Wiesner[6]) für Brenztraubensäure und Aldosen bewiesen) erscheint uns auch für Acetaldehyd wahrscheinlich. Dabei dürfte es sich, wie Bieber und Trümpler für den Formaldehyd annehmen, um die durch $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen katalysierte Nachbildung der reduzierbaren Form des Acetaldehyds aus der Hydratform am Hg-Tropfen handeln. Eine Hydratation des Acetaldehyds[7]) und daraus resultierendes saures Verhalten in alkalischer Lösung ist seit langem bekannt[8]).

Bei der Verfolgung der zeitlichen Abnahme der Acetaldehydstufe *einer* Lösung haben wir verschiedentlich, aber nicht regelmäßig, nach anfänglich normalen Acetaldehydstufen eine Doppelstufe beobachtet, deren Vorstufe ein um ~ 200 mV zu positiveren, deren Nachstufe ein um 10—30 mV zu negativeren Werten verschobenes Halbstufenpotential aufweist und deren Stufenhöhensumme stets größer ist als die der Zeit entsprechende Acetaldehydstufe.

Eine nähere Untersuchung dieses Effektes und oben beschriebener Reaktion ist beabsichtigt.

Eine ausführliche Mitteilung unserer Untersuchungen erfolgt in größerem Rahmen an anderer Stelle.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Bonn a. Rh.

Wilhelm Dirscherl und Hans-Ulrich Bergmeyer.

Eingegangen am 26. August 1948.

[1]) Lieb, H. und Zacherl, M. K., Z. physiol. Chem. **211**, 211 (1932).

[2]) Friedemann, T. E., Cotonio, M. und Shaffer, P. A., J. biol. chem. **73**, 335 (1927); Friedemann, T. E., J. biol. chem. **76**, 75 (1928); Friedemann, T. E. und Kendall, A. J., J. biol. chem. **82**, 23 (1929); Ronzoni, E. und Wallen-Lawrence, Z., J. biol. chem. **74**, 363 (1927).

[3]) Semerano, G. und Polaczek, B., Gazz. chim. ital. **68**, 298 (1938). (Zitiert nach Kolthoff, I. M.: Polarography. 1946. Intersc. Publishers New York N. Y.)

[4]) Smoleř, I., Chem. News **142**, 97 (1931). (Zitiert nach Heyrovský: Polarographie. 1941. Springer-Verlag Wien.)

[5]) Bieber, R. und Trümpler, G., Helv. Chim. Acta **30**, 706, 1286, 1534 (1947).

[6]) Wiesner, K., Collection XII, 64 (1947); Brdička, R. und Wiesner, K., Collection XII, 138 (1947); Brdička, R., Collection XII, 212 (1947).

[7]) Herold, W. und Wolf, Z. phys. Chem. **18** (B), 266 (1932).

[8]) Euler, H., Ber. dtsch. chem Ges. **39**, 344 (1906).

Diskussionsbemerkung zur Arbeit von W. Siedel et al.: Bilifuscin und Mesobilifuscin als natürliche Abbauprodukte des Blutfarbstoffes; über Vorkommen und Bildung.

Siedel und Möller formulierten ursprünglich das Mesobilifuscin als *monomeres* Dioxypyrromethen, bestimmten nach Rast das Molekulargewicht mit 328 und verwarfen einen nach Sucharda-Bobransky erhaltenen Wert von etwa 3000[1]).

In späteren Referaten und auch in der letzten Mitteilung wird aber das Mesobilifuscin als *polymeres* formuliert, ohne daß neue experimentelle Begründungen gegeben wurden. Darf ich deshalb hier anführen, daß der nicht erwähnte Grund in der Tatsache zu suchen ist, daß ich inzwischen die Synthese von Dioxypyrromethenen veröffentlicht hatte, Verbindungen, die, hervorragend kristallisiert und in verschiedenen Homologen und Derivaten dargestellt, mit dem Typ des Mesobilifuscins in keiner Hinsicht übereinstimmten[2])[3]).

Es bestehen noch nicht aufgeklärte Beziehungen zwischen den Dioxypyrromethenen und dem „Körper II" bzw. Mesobilifuscin, und es darf nicht übersehen werden, daß die bekannte große Labilität der Stokvisschen „reduzierbaren Substanzen"[4]) neue Gesichtspunkte für eine Diskussion der Bilanz des Blutfarbstoffwechsels ergibt. Es erscheint jedoch ungerechtfertigt, von einer Konstitutionsaufklärung des Mesobilifuscins zu sprechen, wenn seine Formulierung durchaus nicht gesichert ist.

Henning von Dobeneck, München.

Eingegangen am 16. Juli 1948.

[1]) Siedel, W. und Möller, H., Hoppe-Seylers, Z. f. physiol. Chem. **259**, 113 (1939).
[2]) Dobeneck, H. v., ebenda **270**, 223 (1941).
[3]) Pruckner, F. und v. Dobeneck, H., Z. f. physik. Chem. (A) **190**, 43 (1941).
[4]) v. Dobeneck, H., Z. f. d. g. Inn. Med. **3**, 252 (1948).

Zur Wirkungsweise thyreostatischer Stoffe.

Für die Wirkungsweise der thyreostatischen Stoffe gibt es noch keine befriedigende Erklärung. Astwood vermutet ein Abfangen des J durch Thiouracil, da auch in vitro die Caseinjodierung dadurch verhindert wird. Dagegen spricht, daß bei Thiouracilbehandlung hohe J-Dosen keine Thyroxinsynthese erzwingen, sondern nur die Entwicklung der Struma hemmen. Auch die Erklärung mittels einer Hemmung der Peroxydase oder der Reduktionswirkungen der Thiolgruppe ist nicht überzeugend. Sicher scheint nur, daß die Wirkung ein sehr frühes Stadium der Thyroxinsynthese trifft, da auch die Bildung von Dijodtyrosin ausfällt. — Wir haben nun zufällig an Froschlarven in geeigneten Thiouracilkonzentrationen eine Hemmung der Ausfärbung gesehen, ohne daß sonstige Wachstumsstörungen in Erscheinung getreten wären. Werden die Tiere in normales Milieu zurückgebracht, so folgt schnell volle Pigmentierung. Für die Melaninbildung ist ein sauerstoffübertragendes Kupferproteid verantwortlich, von welchem Kubowitz gezeigt hat, daß es durch Cu-komplexbildner gehemmt werden kann. Thioharnstoff und Thiouracil vermögen stabile und charakteristische Cu-Komplexe zu bilden und daher solche Cu-proteide zu hemmen. Auch der Übergang von Tyrosin in Dijodtyrosin ist eine Oxydation, bei welcher die Teilnahme eines Cu-proteids — etwa der Tyrosinase — denkbar ist. Über das Vorkommen von Cu-proteiden in der Schilddrüse ist uns nichts bekannt, doch kann das von Heilmeyer festgestellte Parallelgehen zwischen Schilddrüsenfunktion und Blut-Cu als Hinweis auf eine Cu-Beteiligung im Schilddrüsenstoffwechsel gewertet werden. Diese Überlegungen führten uns zu eigenen Versuchen:

Die Farbstoffbildung aus Tyrosin oder Brenzcatechin durch Polyphenoloxydase aus Kartoffeln oder Pilzen wird durch Thioharnstoff und Thiouracil bereits in so kleinen Konzentrationen gehemmt, wie sie in vivo bei therapeutischen Gaben zu erwarten sind. Dieser Hemmung entspricht aber keine Herabsetzung des Sauerstoffsverbrauchs. Bei Verwendung von Tyrosin als Substrat wird bis zu Ende der Reaktion immer noch $^2/_3$ soviel O_2 verbraucht, bei Verwendung von Brenzcatechin sogar mehr, und die Reaktion läuft mitunter auch etwas schneller als vor Thiouracilzugabe (vgl. Fig.). Rote Pigmente als Zwischenstufen treten nicht auf. Die Endlösung enthält einen deutlich gelben Stoff, während die Kontrollen schwarz bzw. dunkelbraunrot sind. Durch Zugabe von überschüssigem Cu kann die Farbstoffbildung nicht wieder herbeigeführt werden.

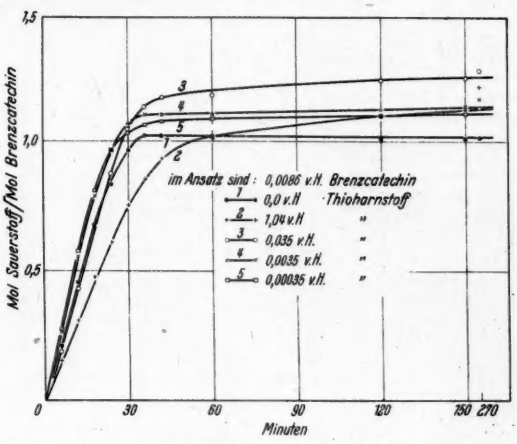


Fig.: Oxydation von Brenzcatechin durch Polyphenoloxydase aus Pilzen in Gegenwart von Thioharnstoff (Versuch im Warburg-Manometer).

Hauptraum:	2 ccm Brenzcatechinlösung 0,025 %
	0,5 ccm Thioharnstoff 1. 0,0 %, 2. 3 %, 3. 0,1 %, 4. 0,01 %, 5. 0,0001 %
Seitenbirne:	0,2 ccm Fermentlösung
Einsatz:	0,2 ccm Natronlauge 20 %
Temperatur:	35°, *pH* : 6,8
Abscisse:	Zeit in Minuten, Ordinate: O_2 — Verbrauch.

Wir nehmen auf Grund dieser Beobachtungen an, daß die thyreostatischen Stoffe die Thyroxinbildung dadurch hemmen, daß sie die Tyrosinoxydation in eine falsche Richtung lenken und damit die Jodierung zum Dijodtyrosin wie die weitere Thyroxinsynthese verhindern.

Würzburg, Pharmakologisches Institut der Universität F. Jung u. H. Giggelberger.

Eingegangen am 6. August 1948.

Zur Kenntnis der endogenen Jahresrhythmik in Samen.

Jahresperiodische Entwicklungsvorgänge in Pflanzen werden bekanntlich oft von einer physiologisch selbstgesteuerten, „endogenen" Rhythmik mitreguliert, d. h. die Periodizität kann auch bei konstanten Außenbedingungen auftreten. Zur Erklärung der physiologischen Selbststeuerung wurde früher gern auf Stoffwechselvorgänge, Assimilatanhäufungen, u. ä., verwiesen. Diese Erklärung versagt, weil die Rhythmik auch beim Fehlen intensiver Stoffwechselvorgänge, etwa in ruhenden Samen nachweisbar bleiben kann. Jahresperiodische Keimfähigkeitsschwankungen mancher Samen sind bekannt, außerdem darf die sog. Nachreifeperiode, also die bekannte Erscheinung der mehrere Monate erfordernden Herstellung voller Keimbereitschaft schon aus den Früchten entleerter Samen als Phase der endogenen Rhythmik aufgefaßt werden.[1]) Die Fortsetzung der Versuche führte zu Resultaten, die hier durch Auswahl einiger Beispiele kurz zusammengestellt seien.[2])

1. Die endogene Rhythmik wird vom Samen mit der von der Mutterpflanze übernommenen Phase fortgesetzt. Befindet sich die Mutterpflanze zur Zeit der Samenreifung im inneren Zustand abnehmender Aktionsbereitschaft (wie es die Regel bei der Samenreifung im Sommer oder Herbst ist), so hat auch der Same zu-

nächst nur eine geringe Aktions- (Keim-)-Bereitschaft. Die hohe Keimbereitschaft stellt sich erst im Zuge der „Nachreife" allmählich ein (genau so wie sich in der herangewachsenen Pflanze, sofern sie mehrjährig ist, im Verlaufe mehrerer Ruhemonate die Entwicklungsbereitschaft autonom wieder einstellt). Später sinkt die Keimfähigkeit wieder (um dann, bei einigen Arten wenigstens, jahresperiodisch erneut zu steigen). Reifen nun die Samen einer Pflanze zu verschiedenen Zeiten

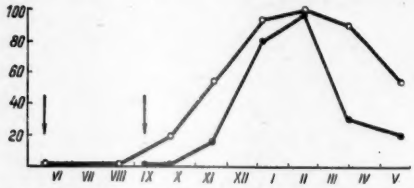


Fig. 1. Keimfähigkeit der Samen von *Senecio vulgaris*. Ordinate: Prozentsatz der nach 8 Tage langem Aufenthalt im Keimbett gekeimten Samen. Abszisse: (Monate) Beginn der Keimprüfung. Pfeile: Ernte (Reifezeit) der Samen. o—o—o: frühe Ernte, ●—●—●: späte Ernte. Der Zeitpunkt maximaler Keimfähigkeit ist vom Zeitpunkt der Reife unabhängig.

im Laufe des Sommers, so zeigt sich, das oben hervorgehobene Resultat bestätigend, daß die früh gereiften Samen zur Herstellung maximaler Keimbereitschaft eine so viel längere Zeit als die spätgereiften benötigen, daß der Zeitpunkt maximaler Keimbereitschaft bei beiden trotz verschiedener Reifezeit übereinstimmt (Fig. 1). [3])

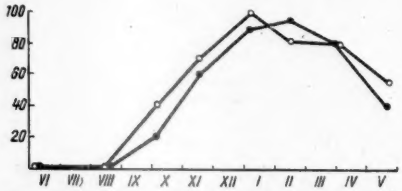


Fig. 2 Wie Fig. 1, jedoch *Bellis perennis* und Angabe der nach 7 Tage langem Aufenthalt im Keimbett gekeimten Samen. Der Zeitpunkt maximaler Keimfähigkeit ist unabhängig davon, ob (nach der Ernte Anfang Juni) die Lagerung im Thermostaten (bei etwa 35°, ●—●—●) oder im Eisschrank (bei etwa 0°, o—o—o) erfolgte.

2. Die endogene Rhythmik ist temperaturunabhängig. Lagern wir Samen einer Art bei verschieden hoher Temperatur, so stimmt der Zeitpunkt maximaler Keimbereitschaft trotzdem überein. Es sind also für jene physiologisch selbstgesteuerte Rhythmik nicht nur keine auffälligeren Stoffwechselvorgänge verantwortlich, sondern offenbar überhaupt keine chemischen Reaktionen, sondern wohl physikalische Veränderungen

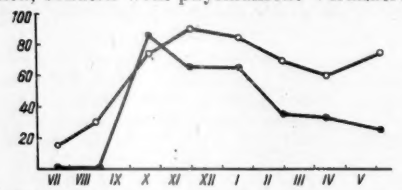


Fig. 3. Wie Fig. 1, jedoch *Impatiens Sultani*. o—o—o: Die Keimprobe erfolgte im Licht, ●—●—●: Keimprobe im Dunkeln. Angegeben ist die Anzahl der nach 4 Tage langem Aufenthalt im Keimbett gekeimten Samen. Im Dunkeln fehlt die Keimfähigkeit zunächst (Ernte Mitte Juli) ganz, wird nach etwa 3 Monaten ebenso hoch wie im Licht, dann aber wieder geringer als im Licht.

(periodische Plasmazustandsänderungen?), die unabhängig von der eigentlichen Lebenstätigkeit ablaufen können (Fig. 2).

3. Licht kann bei vielen Pflanzen die endogene Rhythmik überwinden. Bekanntlich können manche „Lichtkeimer" nach Beendigung der Nachreife auch im Dunkeln keimen. Darüber hinaus zeigte sich, daß Licht erneut notwendig oder fördernd werden kann, wenn die Aktivitätsperiode des Samens durch den Fortgang der endogenen Rhythmik wieder beendet ist. Die Lichtförderung zeigt sich also immer (oder doch am stärksten), wenn sich der Same in der Ruheperiode seiner endogenen Rhythmik befindet (Fig. 3).

Das später ausführlicher darzustellende umfangreiche Versuchsmaterial sichert die mitgeteilten Ergebnisse für die genannten und mehrere weitere Arten.

Botanisches Institut der Universität Tübingen.

Erwin Bünning.

Eingegangen am 19. Juli 1948.

[1]) Bünning, Planta 35, 352 (1947).
[2]) Frl. Ruth Kautt danke ich für Ihre Hilfe bei den Versuchen.
[3]) Vergleichbare Resultate bei Kroeger: Contr. Boyce Thompson Inst. *12*, 203 (1942).

Kristallstruktur von $CoGe_2$.

Während im System Fe-Ge die Verbindung $FeGe_2$ in dem bei chemisch verwandten Systemen häufigen C16($CuAl_2$)-Typ kristallisiert[1]), dessen Morphotropie gegen den C1(CaF_2)-Typ ($IrSn_2$, $PtSn_2$) durch das Verhältnis der metallischen Radien für 12er Koordination beherrscht wird[2]), trifft für $Co_{0,9}Ge_2$ weder der C1- noch der C16-Typ zu[1]). Die Aufklärung der Kristallstruktur dieser Verbindung war daher von Interesse.

Aus Drehkristall- und Pulveraufnahmen wurde folgende Struktur erhalten[3]):

C_{2v}^{17c} — Bba, $a=b=5{,}65_{0\pm3}$ Å, $c=10{,}80_{0\pm3}$ Å,

7 Co statistisch verteilt in 2mal 4(*a*): $z_1=-0{,}01_{2\pm1}$, $z_2=-0{,}23_{8\pm1}$.

8 Ge_I in 8(b): $x=0{,}15_{8\pm2}$, $y=\frac{1}{2}-x, z=-\frac{1}{8}$

8 Ge_{II} in 8(b): $x=y=\frac{1}{4}$, $z=\frac{1}{8}$.

Isotyp ist $PdSn_2$ mit $a=b=6{,}47_{8\pm3}$ Å, $c=12{,}15_{5\pm3}$ Å.

Dieser pseudotetragonale Typ kann der Familie der innenzentrierten Hume-Rothery-Phasen[4]) zugeordnet werden und läßt sich verstehen aus der Annahme, daß die Co-Atome sich nicht wie die Fe-Atome in $FeGe_2$ zu *Ketten* zusammenfügen, sondern nur noch zu kovalent gebundenen *Paaren*, die sich gegenseitig mit Coulombkräften abstoßen. Es ist dies das gleiche Bauprinzip, aus dem z. B. die Struktur von Pt_2Sn_3[5]) sowie die von $ZrAl_3$[6]) hergeleitet werden kann.

Durch die Strukturbestimmung des $CoGe_2$ erhält die Kristallchemie der verwandten Verbindungen eine gewisse Abrundung, insofern als jetzt Typen mit netzartiger ($FeSi_2$), kettenartiger ($FeGe_2$), paarweiser ($CoGe_2$) und isolierter Anordnung ($CoSi_2$) bekannt sind.

Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Konrad Schubert und Hermann Pfisterer

Eingegangen am 2. Oktober 1948.

[1]) Wallbaum, H. J., Z. Metallkde. 35, 218 (1943).
[2]) Nial, O., Inaug. Diss. Stockholm 94 (1945).
[3]) Bezeichnungen nach Internationale Tabellen und Strukturbericht.
[4]) Schubert, K., Z. Metallkde. 39, 88 (1948).
[5]) Schubert, K., Pfisterer, H., Z. Naturforschg. 3a, 128 (1948).
[6]) Brauer, G., Z. Anorg. Chem. 242 (1939) 1. SB 7, 14, 100.

Besprechungen.

Rosenfeld, L., „Nuclear Forces". (Vol. I der „Monographs on Theoretical and Applied Physics", edited by H. B. G. Casimir and H. Brinkman.) Amsterdam 1948, North-Holland Publishing Company. 181 S. 8°.

In der Einleitung bemerkt der Verfasser, daß es seine Absicht gewesen sei, herauszuarbeiten, was sich durch Verknüpfung von theoretischen Arbeiten und experimentellen Ergebnissen an einigermaßen sicheren Aussagen über die Kernkräfte gewinnen läßt. Es ist also die gleiche Absicht, wie sie in dem wesentlich kürzeren Buch von H. Bethe, Nuclear Theory, verfolgt wurde. Die Rosenfeldsche Monographie ist viel umfangreicher ausgefallen und deshalb etwas schwerer zu übersehen. Sie stellt aber gerade, weil sie auf viele Einzelheiten eingeht, eine ausgezeichnete Ergänzung zu dem als Einführung gedachten Betheschen Buch dar.

In dem vorliegenden ersten Band werden zunächst kurz die Eigenschaften der Elementarteilchen behandelt (wobei für die leichten Teilchen die neue Bezeichnung „Leptonen" im Gegensatz zu den schweren Nukleonen vorgeschlagen wird). Es folgt eine Diskussion der Kernradien und der Massendefekte im Hinblick auf die Absättigung der Kernkräfte. Ferner wird die Ladungsabhängigkeit der Kernkräfte besprochen — ein Thema, das in einem späteren Abschnitt nochmals im Hinblick auf die Mesonentheorie aufgegriffen wird.

Der zweite Teil bringt die ausführliche Theorie des Zweikörperproblems für Zentralkräfte. In einem einführenden Kapitel wird ein kurzer Abriß der Rechnung mit den Spinvariablen gegeben. Dann wird zunächst der formale Apparat für die Behandlung des Zweikörperproblems besprochen. Der Abschnitt enthält eine ziemlich eingehende Diskussion der verschiedenen Variationsmethoden. Bei diesen ergeben sich gewisse Abweichungen gegenüber den gewohnten quanntemäßigen Fragestellungen daraus, daß man sich nicht so sehr dafür interessiert, die Eigenwerte für ein gegebenes Potential zu berechnen, sondern umgekehrt aus dem experimentell bekannten Eigenwert Parameter des Potentials zu bestimmen. Man kann dann die zugrunde liegenden Gleichungen unmittelbar als Eigenwertsprobleme für die Kraftkonstante der Kernkräfte bei gegebenem Eigenwert auffassen. Auch die für Streuprozesse wichtige Ermittlung der Phasen im kontinuierlichen Spektrum wird eingehend besprochen, unter anderen auch die neuen Arbeiten von Hulthén, die es gestatten, diese Phasen durch ein Variationsprinzip zu bestimmen.

Im 6. Kapitel wird die physikalische Seite des Zweikörperproblems behandelt: Grundzustand des Deuterons, Streuung von Neutronen durch Protonen, Streuung von Neutronen an Para- bzw. Orthowasserstoff und der Einfang von Neutronen durch Protonen unter Emission von Strahlung. Anschließend wird die Wechselwirkung zwischen Protonen und die Ladungssymmetrie der Kernkräfte besprochen.

Der im Vorwort erwähnte zweite Teil liegt noch nicht vor. Er soll den problematischeren Teil der Kernkräfte, Spinabhängigkeit und Austauschcharakter, behandeln.

H. Koppe.

Eingegangen 1. August 1948.

Hahn, Otto, **Künstliche neue Elemente.** Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße — Berlin 1948.

Wenn eine Autorität vom Range Otto Hahns zur Feder greift, um über ein Gebiet zu berichten, auf dem er selbst grundlegende Erkenntnisse erarbeitet hat, so ist dies schon allein Grund genug, das dabei (im Anschluß an einen Vortrag) entstandene Büchlein mit großer Spannung in die Hand zu nehmen. Und die Erwartung wird in jeder Hinsicht voll befriedigt. Mit einer seltenen Meisterschaft versteht es Hahn den Leser fast mühelos in modernste Probleme der Kernphysik einzuführen, ohne bei ihm allzuviele Vorkenntnisse auf diesem Gebiet vorauszusetzen. Dabei läßt die Darstellung, im erfreulichen Gegensatz zu anderen allgemeinverständlichen Büchern, nichts an wissenschaftlicher Strenge zu wünschen übrig. Gerade heute, wo es dem Durchschnittsleser im allgemeinen nicht möglich ist, die einschlägige, vorwiegend im Ausland erschienene Literatur selbst einzusehen, muß man dem Verfasser besonders dankbar sein für die kritische Sichtung des vorliegenden Materials und für die zusammenfassende Darstellung der bleibenden Ergebnisse.

Die Grundtendenz des Büchleins wird gekennzeichnet durch den Untertitel „vom Unwägbaren zum Wägbaren". Es beschreibt den langen Weg, der von den ersten Atomumwandlungen mit ihren verschwindend kleinen, ein Experimentieren mit den Folgeprodukten meist unmöglich machenden Ausbeuten allmählich durch Verwendung neuer technischer Hilfsmittel schließlich bei einigen Kernumwandlungen zu Ausbeuten führt, die eine technische Großherstellung erlauben. Als wichtigste Hilfsmittel sind dabei die großen in den Vereinigten Staaten laufenden Zyklotrons und die sogenannten Uran-Piles (Uran-Brenner) hervorzuheben.

Den Hauptteil des Büchleins bildet eine Zusammenstellung der künstlich erzeugten neuen Elemente, für die bisher keine stabilen Isotope bekannt sind. Im besonderen werden erstens aus der Reihe des Periodischen Systems die Elemente mit den Ordnungszahlen 43, 61, 85 und 87 besprochen, von denen das erste nach Perrier und Segré als Technecium (Tc), das dritte als Astatine (At) und das vierte als Francium (Fr) bezeichnet werden. Von den beiden letzteren Elementen sind übrigens neuerdings Isotope als Nebenglieder der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen gefunden worden.

Und zweitens werden die wirklichen Transurane mit den Ordnungszahlen 93 bis 96 behandelt, und zwar das Neptunium (Np, Z = 93), das Plutonium (Pu, Z = 94), das Americium (Am, Z = 95) und das Curium (Cu, Z=96). Dabei werden sowohl die Herstellungsmethoden für diese neuen Elemente wie auch ihre chemischen Eigenschaften beschrieben. Bemerkenswerterweise gibt es unter diesen Elementen äußerst langlebige und daher zur technischen Großherstellung besonders geeignete Isotope, wie z. B. das $^{235}_{93}$Np mit einer Halbwertszeit von $2{,}2 \cdot 10^6$ Jahren und das $^{239}_{94}$Pu mit einer solchen von $2{,}4 \cdot 10^4$ Jahren.

Zum Abschluß dieser Besprechung sei nochmals besonders betont, daß das Hahnsche Büchlein sowohl dem Inhalt wie der Form nach als eine äußerst wertvolle Bereicherung der kernphysikalischen Literatur bezeichnet werden kann.

F. Sauter.

Eingegangen am 8. September 1948.

Chymnia, **Annual Studies in the History of Chemistry.** Herausgegeben von Tenney L. Davis, vol I (XIV u. 190 Seiten, 16 Bildtafeln). University of Pennsylvania Press, Philadelphia 1948.

Die pennsylvanische Universität in Philadelphia ist im Besitz einer einzigartigen geschichtlich-chemischen Bibliothek, deren Grundstock ein Vermächtnis von Edgar F. Smith († 1928) bildet, und die vor allem dank der tätigen Bemühungen des kürzlich verstorbenen C. A. Browne zu einer besonderen Pflegestätte der Geschichte der Chemie ausgebaut wurde. Der dort bereits seit längerer Zeit gehegte Wunsch, eine internationale Zeitschrift für Geschichte der Chemie ins Leben zu rufen, findet nun in Gestalt eines Jahrbuchs seine Erfüllung, dessen erster Band jetzt der Öffentlichkeit übergeben wird. Dem eigentlichen, aus sechs nordamerikanischen Herausgebern bestehenden Redaktionsstabe stehen 22 beratende Redakteure zur Seite, die großenteils anderen Staaten angehören. Deutschland wird durch W. Prandtl, München, vertreten.

Der vorliegende Band enthält folgende Artikel: C. A. Browne, Recently Acquired Information Concerning Fredrik Accum; Claude K. Deischer, A Memorial Trubute to Dr. C. A. Browne, with a bibliography of his contributions to the history of chemistry; F. Sherwood Taylor, The Argument of Morien and Merlin-An English Alchemical Poem; Herbert S. Klickstein, Thomas Thomson-Pioneer Historian of Chemistry; Maurice Daumas, L'Ecole des Chimistes Français vers 1840; Henry M. Leicester, Factors Which Led Mendeleev to the Periodic Law; Tenney L. Davis, The Early Use of Potassium Chlorate in Pyrotechny — Dr. Moritz Meyer's Colored Flame Compositions.; George Urdang, The Early Chemical and Pharmaceutical History of Calomel; J. R. Partington, The Concepts of Substance and Chemical Element; Sidney M. Edelstein, Priestley Settles the Water Controversy; John Read, Scottish Alchemy in the Seventeenth Century; Clara de Milt, Carl Weltzein and the Congress at Karlsruhe; Pierre Lemay and Ralph E. Oesper, Pierre Louis Dulong-His Life and Work.

Der Referent muß es sich versagen, auf den großenteils nicht nur für Chemiehistoriker, sondern auch für einen weiteren Kreis wertvollen Inhalt der verschiedenen Artikel näher einzugehen und beschränkt sich daher auf die Besprechung eines Beispiels, und zwar des von S. M. Edelstein verfaßten Aufsatzes über den sogenannten Wasserstreit.

Es handelt sich um die vielfach umstrittene Frage: Wer hat zuerst erkannt, daß Wasser eine chemische

Verbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist? In der Regel wird dieses Verdienst in der neueren Literatur Cavendish zuerkannt, während der Verfasser den sicheren Nachweis erbringt, daß es keinem anderen als James Watt gebührt. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die kürzlich erfolgte Entdeckung eines von Priestley an den damaligen Präsidenten der Royal Society, Joseph Banks, am 14. September 1783 gerichteten Briefes, in dem ausdrücklich bestätigt wird, daß Watt als erster den Gedanken geäußert hat, Wasser bestehe aus „Pure air" und Phlogiston. Dabei ist zu berücksichtigen, daß man seit etwa 1780 dem Phlogiston, im Gegensatz zu der älteren, z. B. von Stahl vertretenen Auffassung, eine durchaus konkrete stoffliche Natur zuschrieb, indem man es mit der aus Metallen und Säuren zu gewinnenden „brennbaren Luft", also mit Wasserstoff, identifizierte. Sauerstoff dagegen wurde damals in der Regel als „dephlogiscated air", zuweilen auch als „pure air" bezeichnet (atmosphärische Luft nannte man „common air").

Der dem erwähnten Schreiben zugrunde liegende Tatbestand im Jahre 1783 war etwa folgender: Watt kannte die Versuche Priestleys über die „Verwandlung von Wasser in permanente Luft" und über die „Explosion dephlogisierter Luft und brennbarer Luft". Am 26. April richtet er einen Brief an Priestley, welcher den Satz enthält: „Are we not then authorized to conclude, that water is composed of dephlogisticated air and phlogiston, deprived of part of their latent or elementary heat." Dieser Brief sollte gleichzeitig mit einer neuen Veröffentlichung Priestleys der Royal Society vorgelegt werden. Inzwischen war Priestley aber zu experimentellen Ergebnissen gelangt, die seinen Erwartungen und den aus den bisherigen Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen widersprachen. (Später stellte sich heraus, daß die neuen Ergebnisse durch Undichtigkeiten seiner Apparatur entstellt waren.) Infolgedessen unterblieb die Vorlage dieser Arbeit vor der Royal Society, aber auch die des Briefes von Watt. Ob Cavendish, der Watt persönlich noch nicht kannte, schon damals von dessen Ansichten Kenntnis erhielt, ist nicht ganz sichergestellt, aber doch recht wahrscheinlich. Jedenfalls legte er der Royal Society am 15. Januar 1784 eine ausführliche Abhandlung mit dem Titel „Experiments on air" vor, in der er Wasser ebenso wie Watt als aus dephlogisierter Luft und Phlogiston bestehend bezeichnet. Merkwürdigerweise ist nun auf dem (als photographische Kopie wiedergegebenen) Titelblatt der Cavendishschen Abhandlung die Jahreszahl 1783 an Stelle von 1784 angegeben; dieser Druckfehler ist nach Ansicht des Verfassers wohl in erster Linie schuld daran, daß die Priorität des Gedankens bisher in der Regel nicht Watt, sondern Cavendish zuerkannt wurde. Auf Veranlassung seiner Freunde, von denen sich einige über das Verhalten Cavendishs recht abfällig äußerten, verfaßte Watt nun eine ausführliche Abhandlung „Thougths on the Constituent Parts of Water", die am 22. und 26. April 1784 vor der Royal Society verlesen und dann in deren „Transactions" (Band 74, S. 329) abgedruckt wurde.

Für die Priorität Watts tritt übrigens einige Jahrzehnte später in einem ausführlichen Nekrolog der französische Physiker Arago sehr nachdrücklich ein, der sich auf einer Reise nach England eingehend über die Angelegenheit informiert hatte. Diese Stellungnahme Aragos ist besonders auch deshalb von Bedeutung, weil durch sie der Zuerkennung einer Priorität an Lavoisier jede Berechtigung entzogen wird. —

Es wäre erfreulich, wenn dieses für die Geschichte der Chemie bedeutungsvolle Jahrbuch auch in einer Anzahl deutscher Bibliotheken Eingang fände.

A. Eucken.

Eingegangen am 6. Juli 1948.

Annual Review of Microbiology. Band I. 404 Seiten. Herausgegeben von Ch. E. Clifton, S. Raffel und H. A. Barker. Stanford, California, 1947.

Hier liegt der 1. Band einer neuen, dem „Annual Review of Biochemistry" und dem „Annual Review of Physiology" parallelen Reihe eines Organes mit zusammenfassenden referierenden und kritischen Berichten vor. Die ganze Reihe wird von amerikanischer Seite brieflich als das Unternehmen einer „non-profit corporation" bezeichnet, deren Mitarbeiter sich ohne geldlichen Gewinn aus Liebe zur Wissenschaft beteiligen; die Reihe soll noch erweitert werden. Die Gegenstände der einzelnen Abschnitte des „Review of Microbiology" wechseln etwas von Band zu Band. Der vorliegende 1. Band behandelt das Gebiet in sehr umfangreichem Sinne, während die Vorankündigung des Inhaltes von Band 2 einen mehr mikrobiologischen Inhalt verspricht. Es erscheint geboten, hierzu einige grundsätzliche Bemerkungen zu machen.

Infolge ihrer engen Verflechtung mit anderen biologischen und biochemischen Gebieten ist die Mikrobiologie mehr als ein anderer Wissenszweig Grenzgebiet; beispielsweise kommt das in vorliegendem Band dadurch zum Ausdruck, daß der Abschnitt „Bacterial Metabolism" (25 Seiten) aus dem „Ann. Rev. Biochem." 1947 übernommen ist.

In einigen Fällen kann man zweifelhaft sein, ob es sich um eigentliche Mikrobiologie (im Sinne der Lebenserscheinungen bei Mikroorganismen) handelt, so namentlich bei der Virus-Frage, die in 2 (bei Hinzunahme der Rickettsien in 3) Abschnitten behandelt ist. Denn die Entwicklung dieser Frage deutet doch offenbar auf eigenphysiologische bzw. sogar genetische Vorgänge in der Zelle der betroffenen höherenOrganismen hin, die nur bei der Bakteriophagen-Frage eine spezifisch mikrobiologische Prägung erhält. Einen breiten Raum nehmen auch Immunerscheinungen ein sowie die gesamten Lebenserscheinungen der Protozoen; ein Abschnitt ist dem Lebenszyklus der Malaria-Parasiten gewidmet.

Man kann sich danach die Frage vorlegen, ob nicht im Interesse der Mikrobiologie selbst eine straffere Umgrenzung des eigentlichen Gebietes künftig anzustreben wäre, da leicht der Eindruck entstehen könnte, daß dieses eben *nur* ein Grenzgebiet sei. Zudem würde es ja kaum möglich sein, alles zu behandeln, was auch der Mikrobiologe einmal brauchen könnte, der bei seinen Arbeiten auf die verschiedensten Gebiete zurückgreifen muß, was selbstverständlich auch im umgekehrten Sinne gilt.

Natürlich soll dadurch in keiner Weise der Wert der gerade auch für uns vorbildlichen und unentbehrlichen Übersichten geschmälert werden. Dabei kann man sich, von uns aus gesehen, des unbehaglichen Gefühls nicht erwehren, daß wir hier mit einer Fülle von neuen Erkenntnissen überschüttet werden, an deren Fortschritt die deutsche Wissenschaft kaum mehr beteiligt war. Wo sie, in sehr vereinzelten Fällen, zitiert wird, handelt es sich um ältere Arbeiten, wobei auch teilweise nur amerikanische Zusammenfassungen erwähnt werden, so bei der Besprechung der Eiweißgewinnung durch Hefe; hier hätte der Name Fink doch wohl genannt werden können.

Die einzelnen Abschnitte sind: Morphology and Physiology of Protozoa. Antigenic Variation in Protozoa and Bacteria. Life Cycle of Malaria Parasites. Variation in phytopathogenic Fungi. Variation in phytopathogenic Viruses. Some Aspects of the Problem of Growth Factors for Protozoa. Bacterial Metabolism. Nitrogen Metabolism. Industrial Fermentations. Quaterny Ammonium Compounds. Antiobiotics. Chemotherapeutic Agents. Immunochemistry. Some Aspects of active Immunization. Medical and epidemiological Aspects of Enteric Infection. The Rickettsiae. Respiratory Viruses. Indexes.

August Rippel-Baldes.

Eingegangen am 5. Juli 1948.

Berichtigung

zu Heft 2, Seite 52.

Das Nebelbild in Fig. 5 muß um 180° gedreht werden, um die richtige Zuordnung der Punkte im oberen und unteren Teil der Abbildung herbeizuführen.

Debyeflex Röntgenapparat

für Feinstruktur-Untersuchungen

Aufnahmegeräte

der verschiedensten Art

Rich. Seifert & Co.

Röntgenwerk · Hamburg 13

GERÄTE- UND APPARATEBAU FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE

Dr. Erich Baum (16) Büdingen

Herstellung von Laboratoriumsbedarf:
Muffen, Klammern, Stative, Tondreiecke, Drahtnetze, Rührwerke, Schüttel-Maschinen, Mischer, Handzentrifugen usw.
Herstellung von Geräten nach Zeichnung

PLATIN-BERNSTEIN-WIDERSTÄNDE

(Krügerwiderstände)

10^6 Ohm — 10^{13} Ohm

Physikalisches Laboratorium **Dr. F. Klauer**

(21a) BLOMBERG in LIPPE

Anfang 1949 erscheinen wieder:

Zeitschrift für menschliche Vererbungs- und Konstitutionslehre

Herausgegeben von **K. H. Bauer,** Heidelberg · **G. Just,** Tübingen · **E. Kretschmer,** Tübingen

29. Band, 1. Heft

Psychologische Forschung

Zeitschrift für Psychologie und ihre Grenzwissenschaften

Unter Mitwirkung von **H. Düker,** Marburg · **R. Heiss,** Freiburg · **Ph. Lersch,** München · **W. Metzger,** Münster i. W. **R. Thurnwald,** Berlin

Herausgegeben von **J. von Allesch,** Göttingen · **H. W. Gruhle,** Bonn

23. Band, 1. Heft

Arbeitsphysiologie

Zeitschrift für die Physiologie des Menschen bei Arbeit u. Sport

Unter Mitwirkung von **G. Liljestrand,** Stockholm · **R. Margaria,** Mailand · **O. Ranke,** Erlangen

Herausgegeben von **E. Hohwü-Christensen,** Stockholm · **G. Lehmann** Dortmund

14. Band, 1. Heft

Die Zeitschriften erscheinen in zwangloser Folge in einzeln berechneten Heften

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Veröffentlicht unter Zulassungs-Nr. 48 der Britischen Militärregierung. - Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Arnold Eucken, Göttingen, Bürgerstraße 50. - Für den Anzeigenteil verantwortlich: Hans-Georg Halfter, Stahnsdorf b. Berlin, Meisenweg 33. - Druck: A. Bagel, Düsseldorf. - Springer-Verlag, Berlin und Göttingen. - Printed in Germany.